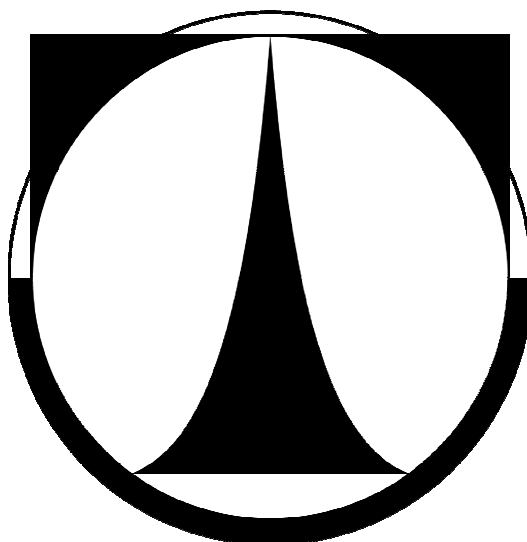


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Liberec 2012

Bc. Miloš Vavřík

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



KATEDRA HODNOCENÍ TEXTILÍ

Studijní program: N3108 Průmyslový management

Studijní obor: 3106T014 Produktový management – Strojírenství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Inkorporace vodivých nanočástic do polymerního roztoku a
studium reologických a elektrických parametrů**

**Incorporation of conductive nanoparticles into the polymeric
solution and study of its rheological and electric parameters**

KHT - 127.

Autor: Bc. Miloš Vavřík

Rozsah práce:

Počet stran76

Počet obrázků52

Počet tabulek10

Počet grafů12

Počet stran příloh.....5

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Petru Mikešovi, Ph.D. za vstřícné vedení mé diplomové práce. Děkuji RNDr. Jaroslavu Stejskalovi, CSc. a jeho týmu z Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd České republiky za ochotu, spolupráci a odbornou ukázkou přípravy vodivých polymerů. Dále děkuji Ing. Janě Bajákové a Ing. Denise Zálešákové za pomoc v laboratořích při přípravě experimentů.

Děkuji své rodině za trpělivost a podporu při mém studiu na TUL v Liberci.

ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na tvorbu vláken a vláknenných struktur s inkorporovanými nanočásticemi vodivých polymerů. V teoretické části je popsána struktura polymerů, popis jejich výroby a jejich typických vlastností. Následuje hlavní téma - vodivé polymery, popsána je jejich historie, od samotného objevu až po současná využití a aplikace. U vybraných zástupců vodivých polymerů je popsána jejich struktura, popis přípravy a aplikace. V praktické části práce jsou popsány experimenty s vodivými polymery, od přípravy roztoků až po výsledné produkty tj. vlákna o rozměrech v řádech stovek nanometrů až jednotek mikrometrů, koaxiální vlákna, či vláknenné struktury.

Prvotním záměrem této diplomové práce, je tvorba scaffoldů obsahujících vodivé polymery pro růst buněk, které je třeba při růstu stimulovat elektrickými vzruchy. Cílem této práce je vytvořit takové produkty, které naleznou uplatnění v reálném světě zejména ve zdravotnictví, či průmyslu, nebo dalším vědeckém poznání.

KLÍČOVÁ SLOVA: polymery, vodivé polymery, elektrostatické zvlákňování, koaxiální elektrostatické zvlákňování, nanovlákna.

ANNOTATION

This thesis is focused on the production of fibers and fibrous structures with incorporated nanoparticles of conductive polymers. The theoretical part describes the structure of polymers, a description of its production and its typical properties. The main theme - conductive polymers is then describes from its historical point of view starting from discovery to actual current use and applications. The structure description of the preparation and application for selected representatives of the conductive polymers are described. The practical part describes experiments with conductive polymers from the preparation of a solution to the resulting products is: fibers with dimensions in the order of hundreds nanometers to micrometers units, fiber coaxial or fiber structure.

The main aim of this thesis is the creation of scaffolds consist the conductive polymers for cell growth, which should stimulate the growth by electrical impulses. The aim of this work is to create products that will be used in the real world, especially in health care, or industry, or other scientific knowledge.

KEY WORDS: polymers, conductive polymers, electrospinning, coaxial electrospinning, nanofibers.

Seznam použitých symbolů zkratek

PE	<i>polyethylene</i>	polyetylén
PP	<i>polypropylene</i>	polypropylén
PET	<i>polyethylene terephthalate</i>	polyethyléntereftalát
PAD	<i>polyamide</i>	polyamid
PUR	<i>polyurethane</i>	polyuretan
PVA	<i>polyvinyl alcohol</i>	polyvinylalkohol
PEO	<i>polyethylene oxide</i>	polyetylenoxid
PVP	<i>polyvinylpyrrolidone</i>	polyvinylpyrrolidon
PS	<i>polystyrene</i>	polystyren
PEDOT	<i>polyethylenedioxythiophene</i>	polyetylendioxythiofen
PPy	<i>polypyrrole</i>	polypyrrol
PANi	<i>polyaniline</i>	polyanilin
PTs	<i>polythiophene</i>	polythiofen
PAc	<i>polyacethylene</i>	polyacetylen
SEM	<i>scanning electron microscope</i>	rastrovací elektronový mikroskop
TEM	<i>transmission elektron microscope</i>	transmisní elektronový mikroskop
TUL	<i>Technical University of Liberec</i>	Technická Univerzita v Liberci
ÚMCH AV ČR	<i>Institute of Macromolecular Chemistry Academy of Sciences of the Czech Republic (IMC AS CR)</i>	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky

Obsah

Úvod.....	10
-----------	----

Teoretická část

1 Polymery.....	11
-----------------	----

1.1 Polymerní materiály – struktura, vlastnosti, příprava.....	11
1.1.1 Monomer	11
1.1.2 Polymer.....	12
1.1.3 Syntéza polymerů	14
1.1.4 Molární hmotnost polymerů	16

2 Vodivé polymery	17
-------------------------	----

2.1 Historie	17
2.2 Současný pohled na vodivé polymery	18
2.3 Vodivé polymery a vize do budoucnosti	19
2.4 Zástupci vodivých polymerů	20
2.4.1 Polyacetylen (<i>PAC</i>)	20
2.4.2 Polythiofén (<i>PTs</i>).....	21
2.4.3 Polyanilin (<i>PANi</i>)	22
2.4.4 Polypyrrol (<i>PPy</i>).....	28
2.5 Vodivé polymery – medicínské aplikace.....	31
2.5.1 Tkáňové inženýrství	31
2.5.2 Vodivé polymery v tkáňovém inženýrství.....	32

3 Elektrostatické zvlákňování polymerů.....	35
---	----

3.1 Elektrostatické zvlákňování z tyčky	35
3.2 Elektrostatické zvlákňování z jehly	36
3.3 Koaxiální elektrostatické zvlákňování.....	37
3.4 Pojmy a důležité parametry v elektrostatickém zvlákňování	39

3.5	Aplikace a využití elektrostaticky zvlákněných nanovláken	42
3.6	Zvláknování polymerů metodou „Drawing“	42

Praktická část

4 Experimenty s vodivými polymery43

4.1	Polymery a rozpouštědla použité v experimentech	43
4.1.1	Polyvinylalkohol (PVA).....	43
4.1.2	Polyethylenoxid (PEO).....	44
4.1.3	Polystyren (PS).....	44
4.1.4	Polyvinylpyrrolidon (PVP).....	44
4.1.5	Xylen	45
4.1.6	Etanol.....	45
4.1.7	2-Propanol	45
4.1.8	Chloroform	46
4.1.9	Methylpyrrolidon.....	46
4.1.10	Kyselina sírová.....	46
4.1.11	Polyanilin (PANi)	46
4.2	Experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA.....	48
4.2.1	PANi + PVA, zvláknování z tyčky.....	48
4.2.2	PANi + PVA, zvláknování z jehly.....	49
4.2.3	PANi v PVA, koaxiální zvláknování.....	49
4.2.4	PANi v PVA, drawing	51
4.2.5	Tabulka výsledků - experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA.....	51
4.3	Experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PEO	52
4.3.1	PANi + PEO, zvláknování z tyčky	52
4.3.2	PANi + PEO, zvláknování z jehly	53
4.3.3	Tabulka výsledků - experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PEO.....	53
4.4	Experimenty s PANi (665-S) rozpuštěném v kyselině sírové.....	53
4.4.1	PANi v kyselině sírové, 20%, drawing.....	54

4.4.2	PANi v kyselině sírové, 18%, drawing.....	55
4.4.3	Tabulka výsledků - experimenty s PANi (665-S) rozpuštěném v kyselině sírové	55
4.5	Experimenty s polystyrénem (PS) rozpuštěném v xylenu	56
4.5.1	PS v xylenu, 30%, zvlákňování z tyčky	56
4.5.2	PS v xylenu, 40%, zvlákňování z tyčky	57
4.5.3	Tabulka výsledků - experimenty s PS rozpuštěném v xylenu	57
4.6	Experimenty s PANi (308-S-2012) a PS rozpuštěném v xylenu	58
4.6.1	PANi + PS v xylenu, 70%, zvlákňování z tyčky	58
4.6.2	PANi + PS v xylenu, 60%, zvlákňování z tyčky	59
4.6.3	Tabulka výsledků - experimenty s PANi (308-S-2012) a PS rozpuštěném v xylenu	59
4.7	Experimenty s Polyvinylpyrrolidonem (PVP)	60
4.7.1	PVP v etanolu, 20%, zvlákňování z tyčky	60
4.7.2	PVP v 2-propanolu, 15-30%, zvlákňování z tyčky	61
4.7.3	Tabulka výsledků - experimenty s PVP	62
4.8	Experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVP	63
4.8.1	PANi + PVP v etanolu, 30%, zvlákňování z tyčky	63
4.8.2	PANi + PVP v 2-propanolu, 30%, zvlákňování z tyčky	64
4.8.3	Tabulka výsledků - experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVP	64
4.9	Souhrnná tabulka fyzikálních podmínek, dávkovacích rychlostí a metod zvlákňování během experimentů	65
Závěr		66
Seznam literatury		67
Seznam obrázků		69
Seznam tabulek		71
Seznam příloh		71

Úvod

Dnešní doba jedenadvacátého století je protkána moderní technologií. Moderní technologie přímo ovlivňují naše životy. Dávají nám nástroje, které nám pomáhají lépe pracovat, vykonávat každodenní rutinu a do jisté míry zvyšovat náš životní standart. Neustálý rozvoj nových moderních technologií pozitivně zasahuje do mnoha odvětví současného průmyslu, vědy a zdravotnictví.

Intenzivní výzkum probíhá v oblasti nových nekonvenčních materiálů, často označovaných jako „*chytré materiály*“, které by nahradily zastaralé konvenční materiály. Příkladem z oblasti informačních technologií mohou být náhrady standardních kovových kabelů za kabely optické, které umožňují rychlejší přenos dat. Velký potenciál ve vývoji nových materiálů je vkládán do polymerů díky jejich relativně snadné výrobě, nízké hmotnosti a modifikovatelnosti. Příkladem mohou být polymery používané v dnešním automobilovém průmyslu, kde mimo designových prvků, stále více nahrazují drahé, těžší a hůře zpracovatelné kovy. Ve zdravotnictví jsou polymery hojně používány jako náhrady kloubů, či jako chirurgické nitě. Zajímavé využití polymerů se nachází ve tvorbě tzv. „*scaffoldů*“ (*podkladů*) pro růst buněk. [28]

Krom klasických polymerů existují také polymery vodivé, které se svojí elektrickou vodivostí přibližují klasickým polovodičům. Vodivé polymery by tak v blízké budoucnosti mohly nahradit polovodičovou elektroniku. „*Plastová*“ elektronika může být vyráběna tiskovou technologií, která je ekonomicky nenáročná ve srovnání s výrobou křemíkových polovodičových součástek. Další využití mohou najít vodivé polymery jako senzory, jelikož reagují na přítomnost různých chemických látek změnou vodivosti. Ve zdravotnictví se vodivé polymery v současnosti testují na tvorbu „*vodivých scaffoldů*“ pro nervové buňky, které je třeba během kultivace stimulovat elektrickými vzruchy. [11, 28]

Polymery jak vodivé tak i klasické stále nacházejí nová uplatnění v moderních technologiích a neodmyslitelně patří mezi materiály budoucnosti. Je velmi vhodné je dále intenzivně zkoumat, zlepšovat technologie jejich výroby a vymýšlet pro ně nové aplikace. Výzkum „*chytrých materiálů*“, jak polymerních tak i jiných jistě přinese v budoucnosti velké objevy v mnoha oborech moderní vědy, průmyslu a medicíny.

Teoretická část

1 Polymery

V teoretické části nahlédneme do struktury polymerů, popisu jejich výroby a stručného popisu typických vlastností polymerů. V dalších kapitolách nehlédneme do hlavního tématu - vodivých polymerů, jejich typických vlastností a jejich využití jak v oblasti výzkumu, medicíně, tak i v průmyslových či energetických aplikacích. Nahlédneme také do způsobů technologie zvláknování polymerů. To vše bude doplněno teorií - výtahem z obsahu všech v seznamu uvedených vědeckých prací zabývajících se danou tematikou, potřebnou k vypracování této práce.

1.1 Polymerní materiály – struktura, vlastnosti, příprava

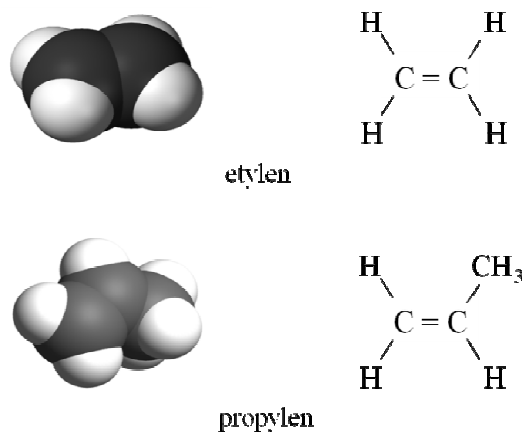
V této kapitole stručně nahlédneme do struktury polymerů a jejich typických vlastností.

Pojmy:

- ✓ **Mer** – opakující se jednotka v makromolekule polymeru, jejíž chemické složení odpovídá složení molekuly příslušného polymeru
- ✓ **Homopolymer** – polymer, jehož molekuly se skládají z merů jednoho druhu
- ✓ **Kopolymer** – polymer, jehož molekuly se skládají z dvou nebo více druhů
- ✓ **Lineární polymer** – polymer, jehož molekuly jsou tvořeny prostými řetězci.
- ✓ **Rozvětvený polymer** – polymer, jehož makromolekuly jsou tvořeny hlavními řetězci, ke kterým jsou chemickou vazbou připojeny řetězce postranní (*obvykle mnohem kratší*) vzniká rozvětvení. [2]

1.1.1 Monomer

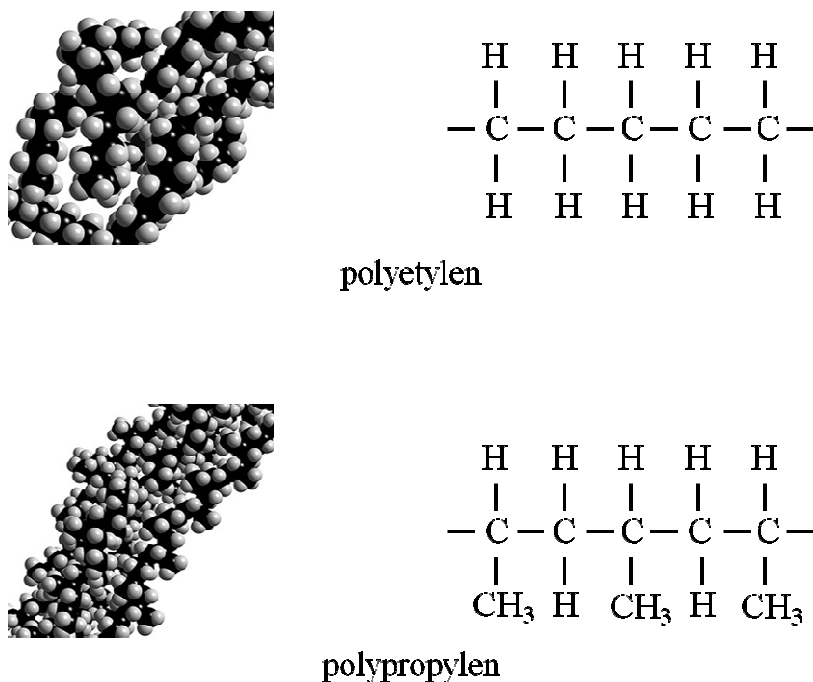
Je látka sestavená z molekul, která se za určitých podmínek, může spojovat do větších celků makromolekulárních látek - tzv. polymerů. Příkladem může být etylen, propen (*Obr. 1*). Počet monomerních jednotek v polymeru se nazývá polymerační stupeň. S počtem monomerů se mění fyzikální a chemické vlastnosti produktu polymerace (*teplota tání, rozpustnost, atd.*). Makromolekulární látka může vzniknout jak z jednoho druhu monomeru, tak i z více druhů – mluvíme pak o kopolymerech. Monomer je tedy základní stavební, či strukturální jednotka polymerů. [5, 12]



Obr. 1: Monomery: etylen a propylen - stavební jednotky polyetylenu a polypropylen (3D schéma převzato z en.wikipedia.org).

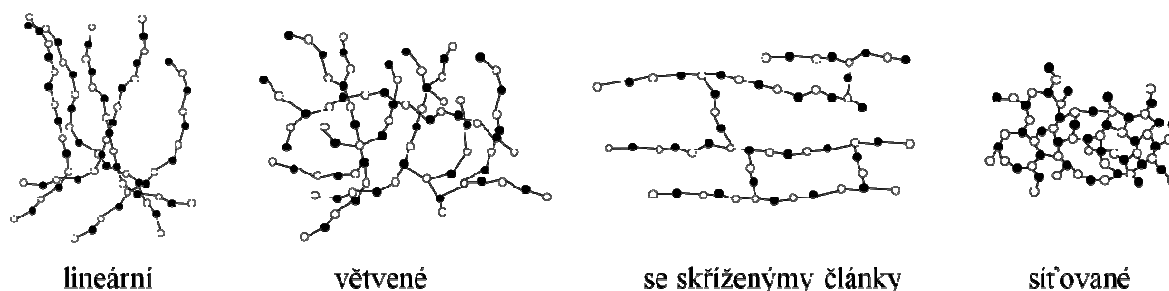
1.1.2 Polymer

Je látka sestávající z molekul jednoho nebo více druhů atomů, nebo skupin spojených navzájem ve velkém počtu. Z popisu monomeru vyplývá, že řetězce polymerních molekul (*obr. 2*), tvoří vzájemným propojením stavební jednotky (*obr. 1*). To, co odlišuje polymery od jiných materiálů je zmíněná řetězcová struktura jejich molekul, tj. dlouhá lineární řada vzájemně spojených atomů nebo skupin atomů, představuje převažující strukturní motiv, který může, ale nemusí být občas přerušen místy větvení (*např. u větvených, nebo roubovaných polymerů, případně u polymerních sítí*), (*obr. 3*). [1, 2]



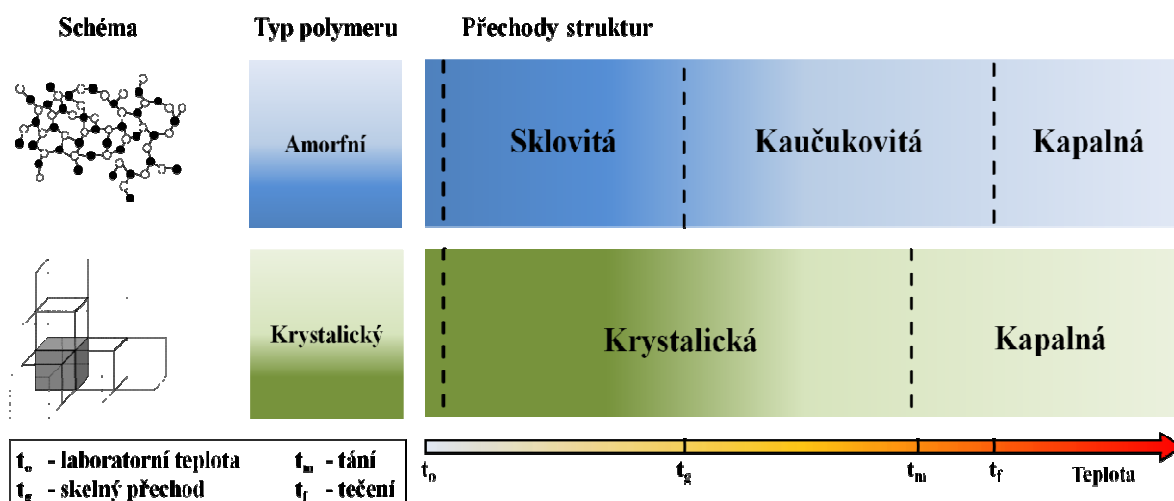
Obr. 2: Polymery: Polyetylen a polypropylen (3D schéma převzata z www.3dchem.com).

Výjimečnost v chování těchto látek oproti látkám nízkomolekulárním (např. voda, líh) můžeme vysvětlit na základě značného nepoměru mezi délkou a šířkou makromolekuly a kvalitativně rozdílným typem vazeb v hlavním řetězci (*vazby chemické, neboli kovalentní*) a mezi řetězci (*vazby fyzikální*). Délka makromolekul umožňuje jejich vzájemné zaplétání, což je příčinou zcela charakteristických polymerních vlastností (*elastičnost, vysoká viskozita polymerních roztoků a tavenin, pomalá rozpustnost, atd.*). [2]



Obr. 3: Příklady: schémata variant pro rozložení makromolekul v polymerech (převzato a editováno [4]).

Stavové skupenství polymeru (obr. 4) se pohybuje mezi tuhou či kapalnou fází, tedy bez fáze plynné, jelikož vysoká molekulová hmotnost vždy zvyšuje teplotu varu nad teplotu rozkladu. Dle prostorového rozložení makromolekulárního řetězce lze tedy rozlišit dva stavy v tuhé fázi, a to skelný (*neuspořádaný*), a krystalický (*uspořádaný*), přičemž neuspořádanost řetězců ve skelném stavu se nápadně podobá rozložení ve stavu kapalném. Nedochází však k vlastnímu tečení z důvodu zesklenní těchto řetězců, jímž je odebrána možnost pohybu. [4]



Obr. 4: Přechody struktur amorfního a krystalického polymeru v závislosti na změně teploty (převzato a editováno [4]).

Vedle pevného, sklovitého a kapalného stavu jsou amorfnní polymery typické ještě dalším – čtvrtým (*přechodovým*) skupenským stavem, označovaným jako kaučukovitý, který se nachází na rozhraní kapalného a skelného stavu. Polymer je v tomto stavu velmi dobře tvárný, avšak stále ještě drží pohromadě jako celek a nedochází k samovolné separaci (*například na nakloněné rovině*) či k tečení. Rozdělení polymerů s ohledem na změny jejich vlastností při různých teplotách přehledně zobrazuje (*obr. 5*). [1, 3]

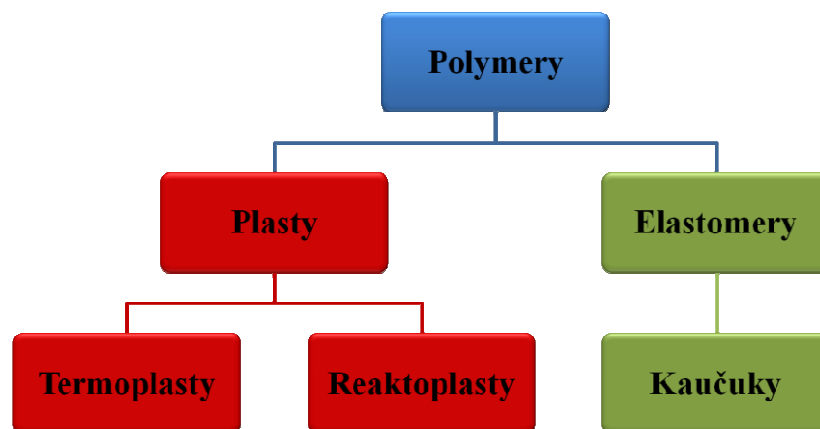
Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty (*obr. 5*):

✓ **Plasty**

Za běžných podmínek většinou tvrdé polymery, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je tato změna z plastického do tuhého stavu vratná nazýváme je termoplasty (*PE, PP, PET, PAD, atd.*) Pokud jde, o změnu nevratnou jedná se o reaktoplasty (*např. fenolformaldehydová pryskyřice – bakelit*).

✓ **Elastomery**

Vysoce elastické polymery, které můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Nejpočetnější skupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí (*např. pryž*). [2]



Obr. 5: Rozdělení polymerů dle vlastností závislých na teplotě (*převzato [2]*).

1.1.3 Syntéza polymerů

Výrobní proces, tedy syntézu polymerů dělíme na tři různé procesy: polymeraci, polykondenzaci a polyadici. Syntézou polymerů rozumíme skládání molekul do řetězce vznikajícího polymeru, produktem syntézy vzniká „*syntetický polymer*“.

✓ Polymerace

Polymerace je řetězová chemická reakce velkého počtu molekul monomeru, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Při této reakci se nevytvářejí vedlejší produkty, chemické složení polymeru je stejné jako chemické složení monomeru. Pro zahájení polymeračního procesu, je nutno přivést do systému určité množství energie. Molekuly monomeru lze aktivovat účinkem tepla, záření - včetně světla, nebo snadno se aktivující látkou - tzv. iniciátorem. Podrobíme-li polymeraci dva nebo více různých monomerů současně, mluvíme o kopolymeraci. K té dochází u monomerů, jejichž polymerace, přesněji řečeno homopolymerace, se energeticky příliš neliší. Příkladem produktu polymerace je např. polypropylen a polyetylen (*obr. 2*). [7]

✓ Polykondenzace

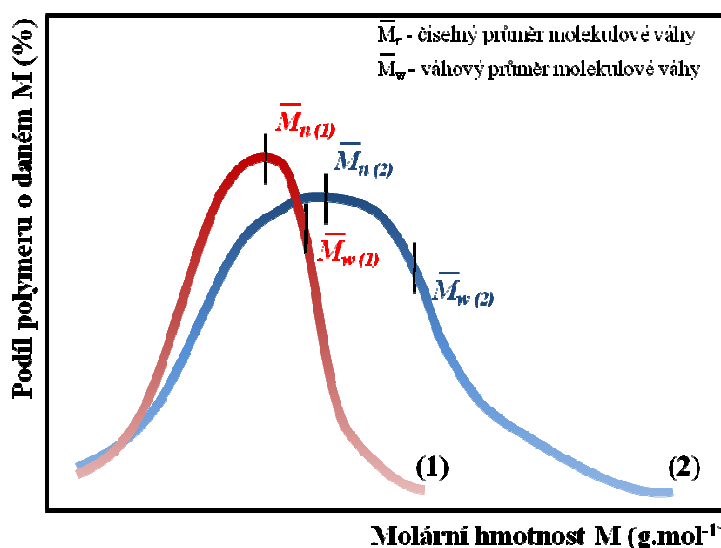
Ke vzniku polymeru – přesněji „polykondenzátu“ je třeba, aby výchozí sloučeniny měly potřebný počet funkčních skupin, a to nejméně dvě v každé molekule vzájemně reagující komponenty. V takovém případě vzniká lineární polymer. Má-li některá výchozí látka více funkčních skupin v molekule, vznikají produkty se strukturou prostorové sítě. Polykondenzace je reakce, při níž vzniká ze dvou nízkomolekulárních látek polymer a nějaká jiná nízkomolekulární látka, většinou voda. Rozdíl mezi polymerací a polykondenzací je v tom, že produkt polymerace (*polymer*) má stejné chemické složení jako původní výchozí látka (*monomer*), kdežto produkt polykondenzace (*polykondenzát*) má jiné chemické složení než nízkomolekulární látky, ze kterých vznikl. Typickým příkladem polykondenzace je reakce fenolu s formaldehydem, poskytující pryskyřici známou pod názvem „bakelit“. [7]

✓ Polyadice

Sloučeniny, jejichž molekuly obsahují násobné vazby, mohou být mimo vzájemné spojování schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer. Proto této reakci říkáme polyadice. Složení konečného produktu- přesněji „polyaduktu“ se neliší od výchozí směsi. Na rozdíl od polymerace však poskytuje polyadice strukturu základního článku produktu odlišnou od struktury výchozích látek. Příkladem produktu polyadice je např. polyuretan PUR. [2]

Více o polymerech a syntéze polymerů můžeme najít ve spoustě odborných článků, odborné literatuře, či v použité literatuře uvedené na konci této práce, např. [1, 2, 6, 7].

1.1.4 Molární hmotnost polymerů



Obr. 6: Distribuční křivky molárních hmotností a jejich středních hodnoty.

(1) - polymer s úzkou distribuční křivkou, (2) - polymer se širokou distribuční křivkou (*převzato a editováno [28]*).

Polymery jsou tvořeny soubory makromolekul o různé velikosti molární hmotnosti $M(\text{g/mol}^{-1})$ jsou tzv. „polydisperzní“, tím se liší od nízkomolekulárních látek, u nichž jsou všechny molekuly stejně velké. Rozdělení molárních hmotností je charakterizováno diferenciálními distribučními křivkami (*obr. 6*), stanovení je experimentálně náročné, polydisperzita závisí na podmínkách přípravy. Příkladem nám může sloužit příprava polyanilinu, kde pouhou změnou teploty je možno regulovat molekulovou váhu v řádech od 1×10^3 až po 1×10^6 . V polymerních soustavách jsou obsaženy makromolekuly různé velikosti. Díky tomu např. neexistuje ostrý bod T_m a T_g (*bod tání a skelný přechod*). Diferenciální distribuční křivka může mít různý tvar - čím více je užší, tím menší rozptyl vykazují molekuly kolem střední hodnoty a polymer je z hlediska velikosti molekul homogennější. Tvar křivky závisí také na druhu polyreakce při přípravě polymeru: polykondenzace - užší distribuční křivky, polymerace širší. Polymery s úzkou distribuční křivkou vykazují vyšší modul pružnosti, vyšší pevnost a houževnatost. [28]

Další důležitou charakteristikou je také Index polydisperzity, který vypovídá o míře polydisperzity v polymerech, pro něj nabývá vždy kladných hodnot vyšších než 1 ($M_w/M_n \geq 1$). Indexem polydisperzity, je tedy definováno, z jaké části je vzorek polymeru zastoupen polymerními molekulami stejné váhy, nebo zda tyto váhy vykazují různě širokou distribuci. [3, 4]

2 Vodivé polymery

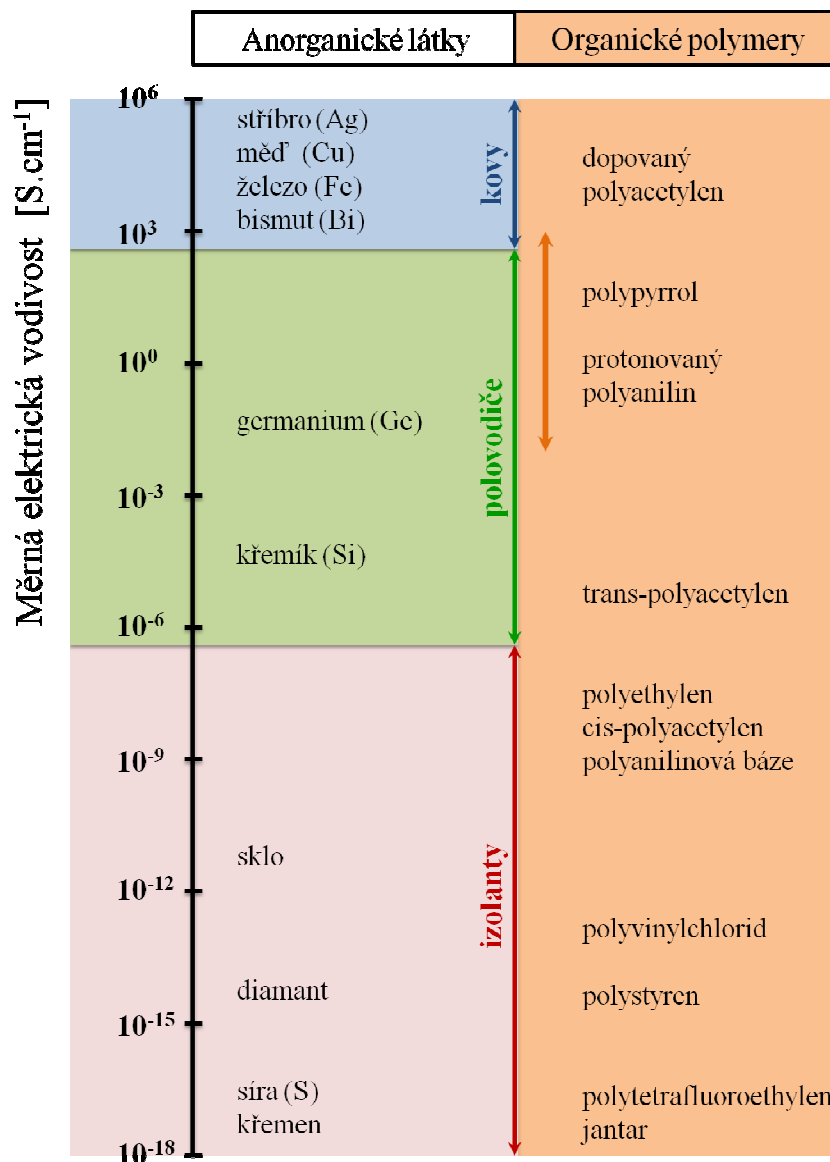
Polymery jsou obecně považovány za izolanty a nevodiče. Teprve pomocí různých vodivých anorganických aditiv - složek (*např. v podobě sazí či grafitu*), lze vytvořit polymerní kompozit, který dokáže přenášet elektrický náboj, tedy vést elektrický proud. Polymer v tomto případě slouží jako matrice kompozitu. Příkladem může být - černý plastový kanystr na benzin, jehož povrch dokáže odvést elektrostatický náboj z povrchu pryč, čímž dojde k zamezení rizika vzplanutí palivových par elektrostatickým výbojem. Vedle zmíněných kompozitů s vodivou složkou a polymerní matricí, existují také „*samotné*“ vodivé polymery, jejichž schopnost vést elektrický proud může dosahovat i desetkrát vyšších řádů, než v případě polymerních izolantů. Nicméně v porovnání s kovy vedou elektrický proud o čtyři až šest řádů méně. V dnešní literatuře jsou jako nejdůležitější vodivé polymery uváděny: polyacetylen, polypyrrol, polyanilin, či polythiofén. [12]

2.1 Historie

V roce 1977 Shirakawa a jeho kolegové objevily, že halogenace trans-polyacetyleny zvýšila jeho měrnou elektrickou vodivost o několik řádů. Polyacetylenové filmy vystavené účinku par jodu vedli k produktu o měrné vodivosti $3,2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, která je srovnatelná s elektrickými parametry anorganických polovodičů (*obr. 7*). Později Naarman popsal orientované dopované polyacetylenové filmy o měrné vodivosti dosahující řádově až 10^5 S.cm^{-1} , tedy téměř dosahující vodivosti kovů. Od té doby se výzkum soustřeďuje na studium dalších vodivých polymerů, na zkoumání nově objevovaných vlastností těchto materiálů, zejména elektrických, dielektrických a optických, a na navrhování jejich potenciálních aplikací. I přesto, že vodivost polyacetyleny je vysoká, jeho omezená stabilita vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polypyrrolu a polyanilinu. Rovněž prvotní představy o tom, že vodivé polymery by mohly zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější vize – v mnoha ohledech mohou doplnit paletu polovodivých materiálů používaných v elektronice. [12]

Vodivé polymery však mohou vykonávat věci, které by anorganické polovodičové prvky nikdy nezvládly. Na rozdíl od běžných polovodičů mohou vodivé polymery měnit svou strukturu, a tedy i své vlastnosti v reakci na okolní prostředí. [11]

Rostoucí zájem o vodivé polymery se projevil na konci sedmdesátých let dvacátého století poté, co budoucí laureáti Nobelovy ceny za chemii - Honzl a spol. v roce 1968 v Československu publikovali práce o polyacetyleny. Dalším velkým úspěchem v této oblasti z pohledu České Republiky bylo v roce 2009 ocenění: Cena Moranda Lambdy za celoživotní dílo pro Vladimíra Pavlíka, který se zabýval výzkumem vodivých polymerů v oblasti medicíny. [9]



Obr. 7: Měrná elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů (převzato a editováno [27]).

2.2 Současný pohled na vodivé polymery

V roce 2000 byla udělena Nobelova cena za vodivé polymery. Prestiž vodivých polymerů okamžitě stoupla a jejich výzkumu se rázem začala věnovat širší vědecká a komerční veřejnost. První předpoklady vypovídali o možném nahrazení kovů vodivými polymery, jelikož velikost vodivosti těchto polymerů se po prvních výzkumech blížila vodivosti kovů. Do roku 2012 se však zatím nikomu nepodařilo reprodukovat tyto výsledky, na základě čehož teorie o náhradě kovů vodivými polymery ustoupila zpět do pozadí. Nový výzkum vodivých polymerů však umožnil rozvoj vodivých polymerních materiálů v celé řadě dalších odvětví. Vodivé polymery v sobě spojují elektrické chování typické pro polovodiče s materiálovými vlastnostmi umožňujícími jednoduché

zpracování. Mohou měnit svou strukturu, a tedy v závislosti na odezvě okolního prostředí i své fyzikální vlastnosti. Proto se jim v literatuře často říká „*chytré materiály*“. Současná nevodivá polymerní matrice, ve které je rozptýlena vodivá složka – saze, grafit nebo uhlíková vlákna, tvoří běžná vodivá kompozita. Vodivé polymery díky svým elektrickým vlastnostem mohou v jednoduchých aplikacích nahradit vodivá plniva a jsou jim schopné konkurovat i z ekonomického hlediska. Sem patří příprava kompozit pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny nebo obaly. Soubory čidel založených na různých vodivých polymerech a kopolymerech se nazývají elektronické „*nosy*“, pokud jde o plynné látky, či „*jazyky*“ jde-li o analýzu kapalin. Uplatňuje se zejména skutečnost, že různé vodivé polymery reagují na přítomnost různých chemických látek změnou vodivosti rozdílně. Jako souhrn individuálních optických či elektrických odezev senzorů tvořících „*nos*“ či „*jazyk*“ mohou identifikovat přítomnost různých chemikálií. [12]

Schopnost vodivých polymerních polovodičů chovat se podobně jako klasické polovodiče přináší očekávání ve vývoji laciné spotřební mikroelektroniky. „*Plastová*“ elektronika může být vyráběna tiskovou technologií, která je ekonomicky nenáročná ve srovnání s výrobou křemíkových polovodičových součástek. V roce 1994 Garnier a spol. popsali konstrukci prvního polymerního tranzistoru, který byl včetně elektrod zhotoven z organického materiálu. Bylo možné ho ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil svou funkčnost. V jiném příkladu je možné srolovat počítačovou klávesnici do ruličky. Na tom lze demonstrovat zásadní aplikační odlišnost mezi klasickými a organickými polovodiči. [11]

2.3 Vodivé polymery a vize do budoucnosti

Existují mnohé vize a teorie jak v budoucnu využít vodivé polymery, z literárního průzkumu bylo vybráno několik níže popsaných zajímavých vizí, či prototypů jejich současných řešení.

Velká očekávání jsou vkládána do palivových článků, které „*spalují*“ vodík a kyslík a produkují při tom elektrickou energii (*jde o obrácený proces, než je elektrolýza*). Tam se uplatňuje kromě elektronové vodivosti i protonová vodivost, která je pro funkci palivových článků nutná a kterou kovové materiály, na rozdíl od vodivých polymerů, nemají. [4]

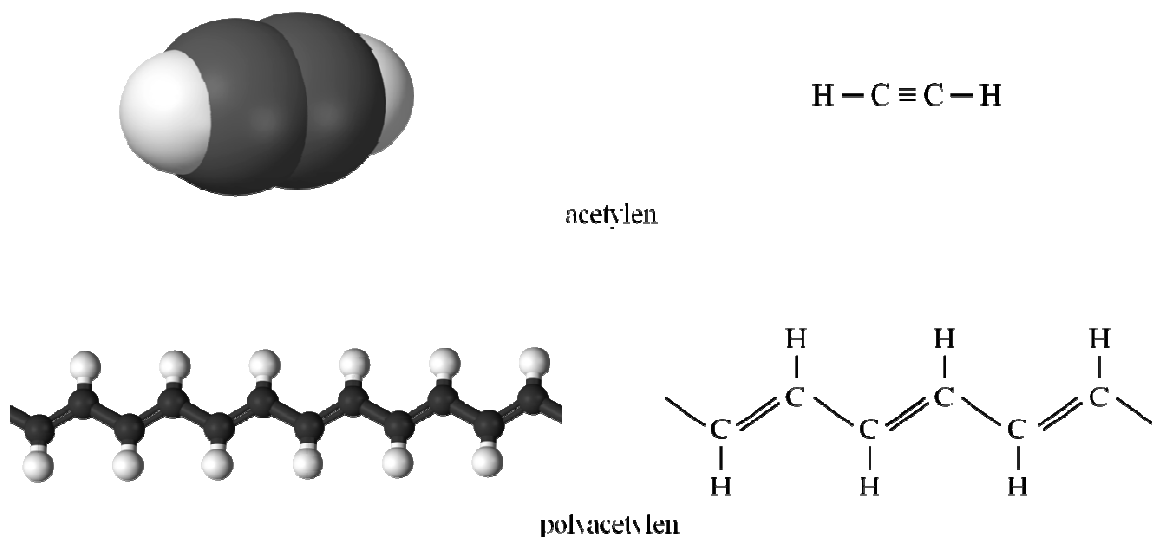
Příprava a studium struktury vodivých polymerů je doménou makromolekulární chemie. Jejich elektrochemická aktivita spadá do elektrochemie a dalších oblastí fyzikální chemie. Využití vodivých polymerů lze očekávat v analytické chemii a organické katalýze. Pomalu se začínají vodivé polymery prosazovat v medicíně, jako scaffoldy pro růst nervových buněk. Díky svým elektrickým a optickým vlastnostem jde o objekty zajímavé pro fyziky. Právě na hranici těchto jednotlivých vědních oborů lze očekávat největší objevy. Budoucnost jistě přinese mnoho dalších a překvapujících aplikací. [9]

2.4 Zástupci vodivých polymerů

Typickými zástupci jsou polymery s konjugovanými vazbami tedy: „*konjugované polymery*“, což z chemického hlediska znamená cyklické střídání jednoduché a dvojně vazby v řetězcích polymerů. K dosažení vodivosti je však třeba dále dodat vhodné a především pohyblivé nositele náboje, které zajistí přesun po řetězci konjugovaného polymeru. Proces dodávání těchto nositelů do řetězce, se nazývá dopování, jako v případě anorganických polovodičů. Avšak platí zde diametrální rozdíly jak v dávkování, tak i v procesu samotném. V případě vodivých polymerů roli dopantu zastávají nejrůznější ionty, zejména v podobě kyselin, v důsledku čehož prudce narůstá elektrická vodivost s ohledem na použitou metodiku přípravy. Strukturně nejjednodušším konjugovaným polymerem je polyacetylen. Zásadním objevem bylo zjištění, že když tenký polyacetylenový film dopujeme parami jodu, vzroste elektrická vodivost filmu přibližně milionkrát. Z polymerního řetězce je odejmut elektron, po přenesení elektronu z řetězce polyacetylenu k molekule jodu, která se nabije záporně, nese polyacetylenová molekula kladný pohyblivý náboj (*v teorii anorganických polovodičů je označován jako kvazičástice - díra*). Podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů spočívá v tom, že u anorganických látek dokážeme výrazně ovlivnit elektrické vlastnosti materiálů již při stopových koncentracích dopující látky, u polymeru potřebujeme řádově vyšší koncentrace (*jednotky až desítky procent*). Pro transport elektrického náboje je určujícím momentem přeskok nositelů mezi jednotlivými řetězci. Tento transport je méně efektivní než přenos náboje v kovech, je totiž silně závislý na uspořádanosti makromolekul. Důkazem je skutečnost, že mechanicky orientované filmy vykazují vyšší elektrickou vodivost ve směru prodloužení než vzorky výchozí. [12]

2.4.1 Polyacetylen (PAC)

Polyacetylen (*obr. 8*) je strukturálně nejjednodušším vodivým polymerem. Byl jako první oficiálně testován na elektrickou vodivost týmem vědců a laureátů Nobelovy ceny - fyzikem Alanem J. Heegerem a chemiky Alanem G. MacDiarmidem a Hidekim Shirakawou. Jak bylo již řečeno v předešlé kapitole - zásadním objevem těchto vědců bylo zjištění, že když tenký polyacetylenový film dopujeme parami jodu, vzroste elektrická vodivost filmu přibližně milionkrát. Polyacetylen vzniká polymerací acetylenu. [12]

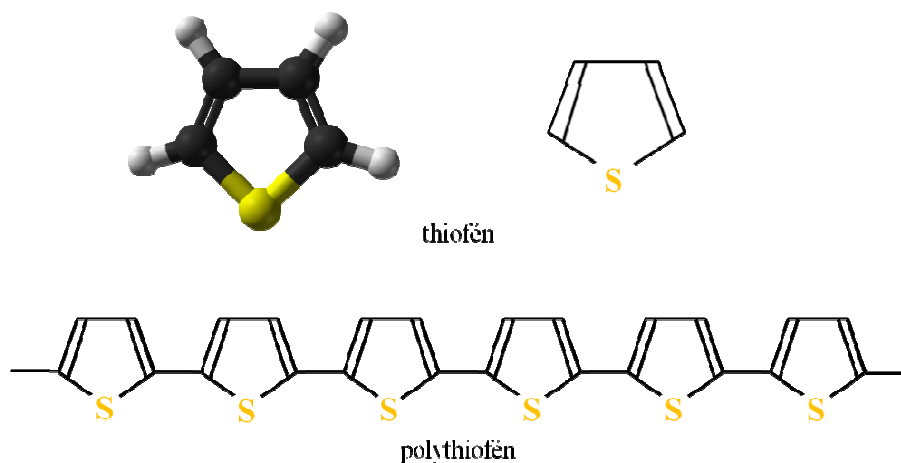


Obr. 8: Acetylen a polyacetylen, (3D schémata převzata z *en.wikipedia.org*)

Bohužel, i když bylo zjištěno, že dopovaný polyacetylen může mít vodivost blížíící se vodivosti kovu (až $5 \times 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$), není vhodný pro širší využití tak jako ostatní vodivé polymery (*polypyrrol*, *polyanilin*, *atd.*). Polyacetylen je totiž na vzduchu nestabilní látkou, přesto kromě vědeckého využití nachází uplatnění např. v nabíjecích bateriích a různých aplikacích využívající tenké filmy z polyacetyleny tj. povrchy, či pole senzorů. [12]

2.4.2 Polythiofén (PTs)

Historie polythiofenu je v literatuře popisována spíše stroze a je úzce propojena s popisem ostatních vodivých polymerů po roce 1970. Od roku 1980 byl polythiofén prohlášen za stabilní vodivý polymer. Polythiofén vzniká polymerací thiofenu (*obr. 9*). [13]



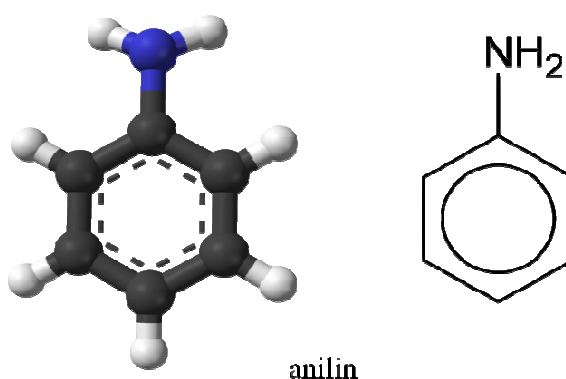
Obr. 9: Thiofén a polythiofén, (3D schéma převzato z *en.wikipedia.org*)

Polythyofén je používán jako senzor v řadě optických a chemických aplikací, světlo emitujících diodách, detektorech DNA a elektronice. V současnosti je intenzivně zkoumán ve fotovoltice a solárních aplikacích. [13]

2.4.3 Polyanilin (PANi)

Je pravděpodobně nejstarším organickým polymerem, který člověk vytvořil. Anilin byl jako produkt pyrolytické destilace indiga získán v roce 1826 německým chemikem Ottem Unverdorbenem. Důvodem jeho přípravy bylo objasnění struktury indiga a snaha o syntézu tohoto přírodního barviva. Při studiu chemických vlastností anilinu byly již roku 1840 J. Fritschem popsány zelené oxidační produkty, které bychom v dnešní terminologii nazvali polyanilinem. Avšak vědci v 19. Století nic nevěděli o polymerech a proces pouze sledovali bez povšimnutí. Příímým důsledkem tohoto objevu byl tehdy pouze vznik barviv. Polyanilin byl v té době považován za odpadní produkt a po oxidaci odstraněn. Naopak dnes je považován za hlavní produkt oxidace právě polyanilin. [12]

Polyanilin patří k elektricky nejlépe vodivým polymerům. Elektrická vodivost polyanilinu se pohybuje v řádu jednotek $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, je srovnatelná s vodivostí běžných polovodičů. Polyanilin je produkt získaný oxidací anilinu, syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly popsány v Československu Honzlem a spol. již v roce 1968. Existuje více druhů syntézy a široká paleta struktur a forem polyanilinu. Polyanilin je stabilní a velmi odolný v kyselých a alkalických prostředích. Polyanilin vzniká polymerací anilinu (*obr. 10*). [12]



Obr. 10: Anilin, (3D schéma převzato z *en.wikipedia.org*)

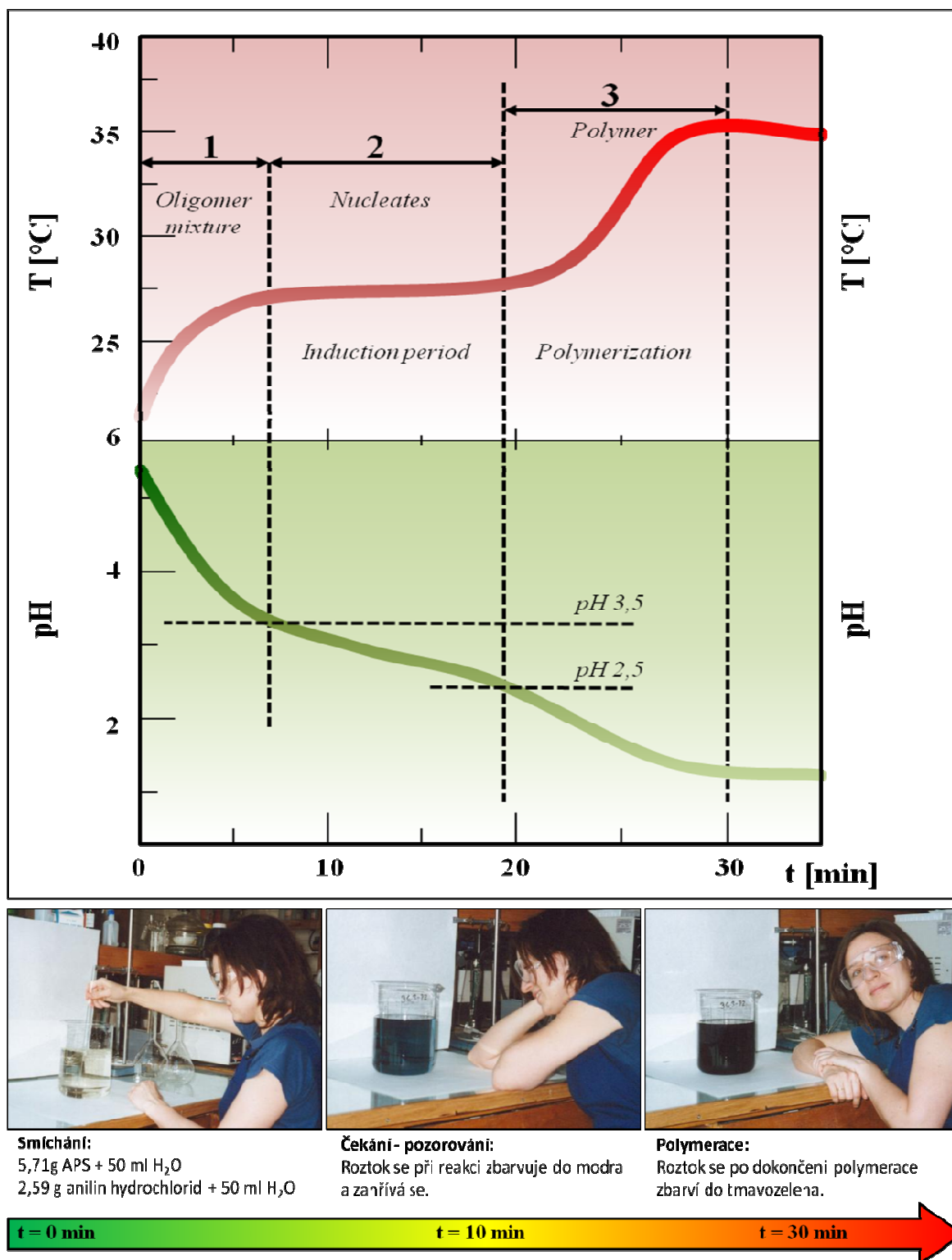
Příprava - syntéza

Příprava polyanilinu je jednoduchá a ekonomicky nenáročná. Vychází z běžných chemikálií. Probíhá v kyselém vodném prostředí, na vzduchu, při laboratorní teplotě. Trvá pouze několik desítek minut a výtěžek je téměř stoprocentní. Produkt je následně izolován filtrací a vysušen. Popis přípravy polyanilinu je popsán se snímky níže. Snímky s přípravou polyanilinu byly pořízeny během exkurze v Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR (ÚMCH AVČR), příprava polyanilinu byla provedena v laboratoři u pana RNDr. Jaroslava Stejskala, CSc. jeho kolegiem.

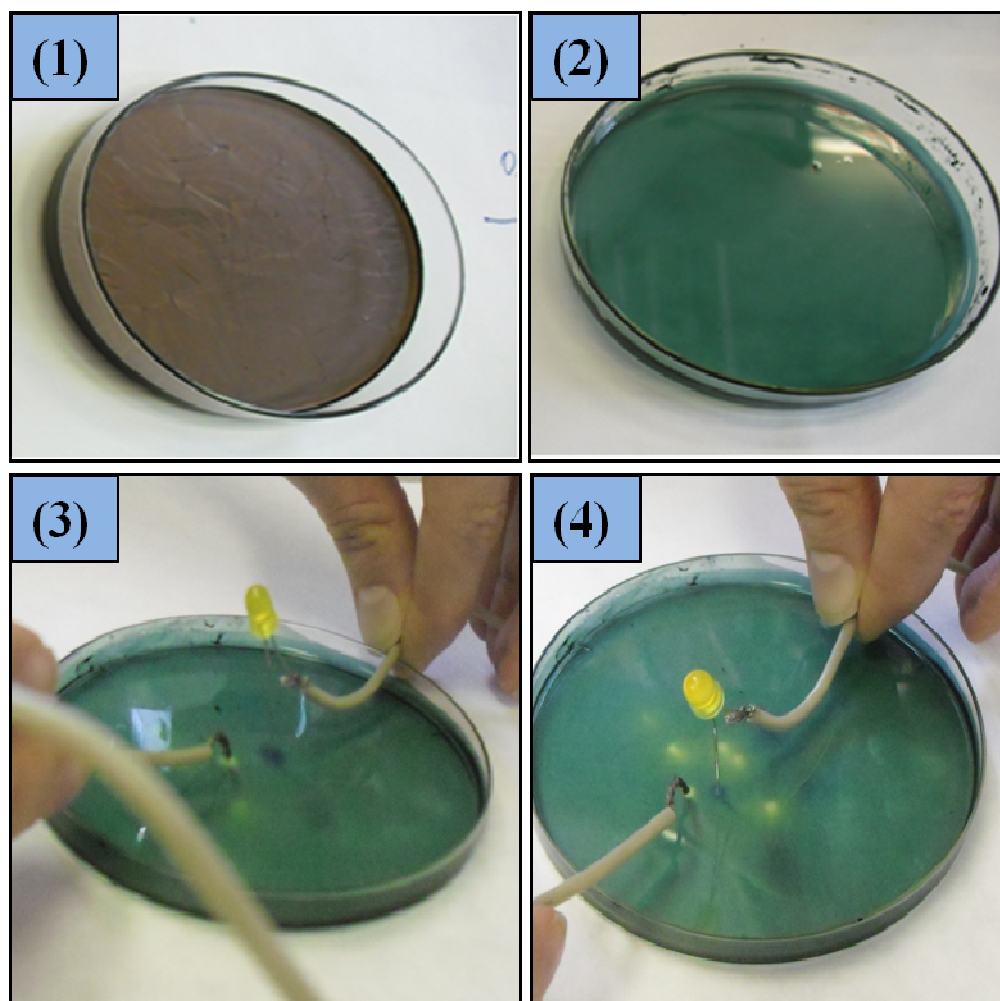
Polyanilin byl připraven oxidací 0,2M anilinu hydrochloridu pomocí 0,25M peroxydvojsíranem amonným. Bylo rozpuštěno 2,59 g (20 mmol) anilinu hydrochloridu v 50 ml vody, odděleně 5,71 g (25 mmol) peroxydvojsíranu amonného rovněž v 50 ml vody a oba roztoky byly poté smíseny. Reakční směs po chvíli zmodrala díky vzniku anilinových oligomerů. Zabarvení se prohlubovalo a tvořila se fialová pernigranilinová forma polyanilinu, která po skončení polymerace přecházela na konečný tmavozelený Emeraldin, časový průběh polymerace viz (obr. 11). Polymerace probíhala při laboratorní teplotě kolem 20°C, přibližně 30 minut a teplota reakční směsi vzrostla z 20°C na 38°C. Použití vyšších koncentrací reakčních složek nad 1 M má za následek rapidní zvýšení teploty, a to může vést až k výbuchu. Sraženina polyanilinu byla dále promyta zředěnou 0.2 M kyselinou chlorovodíkovou a poté acetonem (může být i *etanol*). Produkt byl usušen na vzduchu.

Takto připravený polyanilin (*emeraldin*) v množství kolem 2 g má vodivost kolem 4 S.cm⁻¹. S takto připraveným polyanilinem je experimentováno v praktické části této práce, kde je označen jako „PANi (665-S)“.

Během přípravy polyanilinu na ÚMCH AVČR byl na nízkých miskách připraven pro ukázkou i polyanilinový film a poté prokázána jeho vodivost (obr. 12). Během měření elektrické vodivosti filmu docházelo při dotyku drátu s povrchem filmu k jeho zežloutnutí, došlo tedy k redukci emeraldinové formy na leukoemeraldinovou, tato rychlá redukce byla způsobena tím, že polyanilin emeraldin byl ještě v „mokrém stavu“ těsně po prolití zředěnou 0.2 M kyselinou chlorovodíkovou a acetonem.



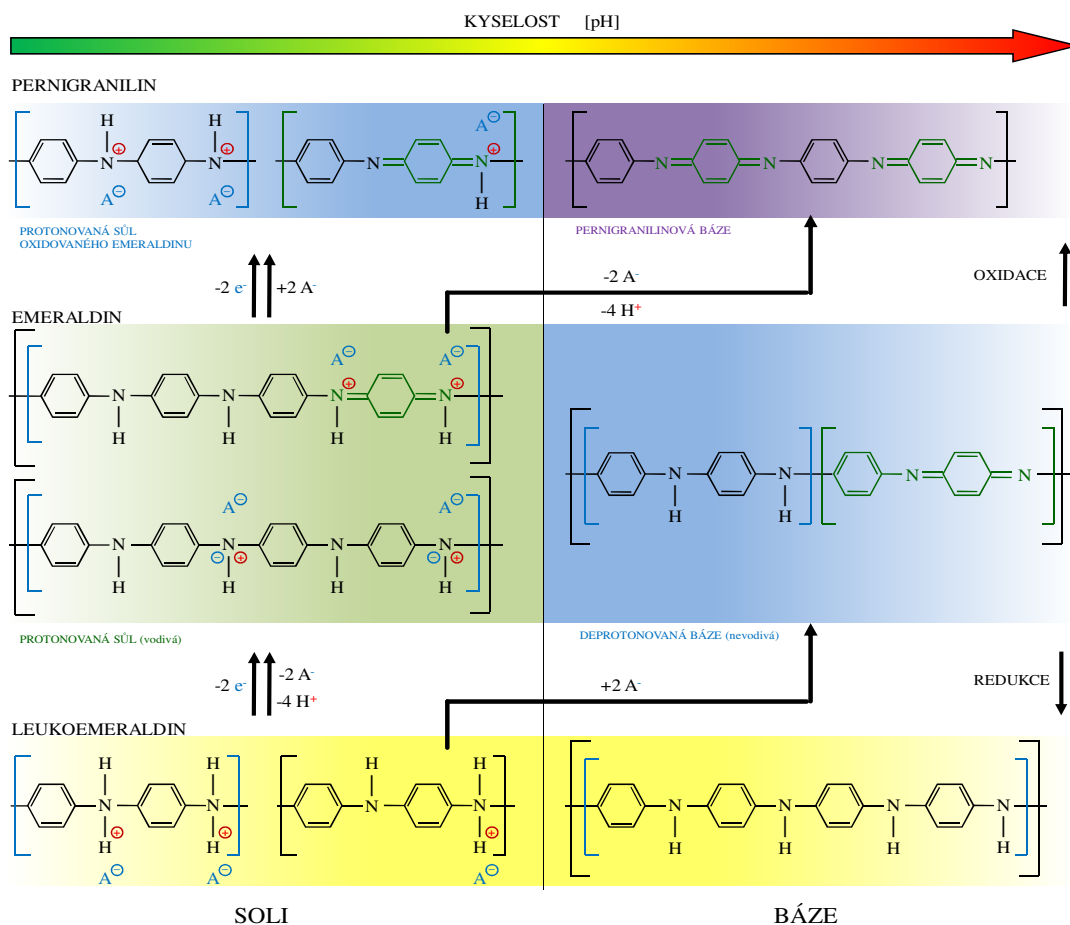
Obr. 11: Příprava polyanilinu: časový průběh polymerace, změna teploty a pH - nahoře, na obrázku dole - ukázka barevných fází (převzato a editováno [27]).



Obr. 12: Příprava polyanilinového filmu - fáze: (1) Polyanilinový film usazený po polymeraci na hladině roztoku a na povrchu misky. (2) Roztok byl odlit a film na misce byl opláchnut zředěnou 0.2 M kyselinou chlorovodíkovou a poté acetonem. (3) a (4) Měření vodivosti - filmem prochází elektrický proud, dioda svítí.

Formy polyanilinu

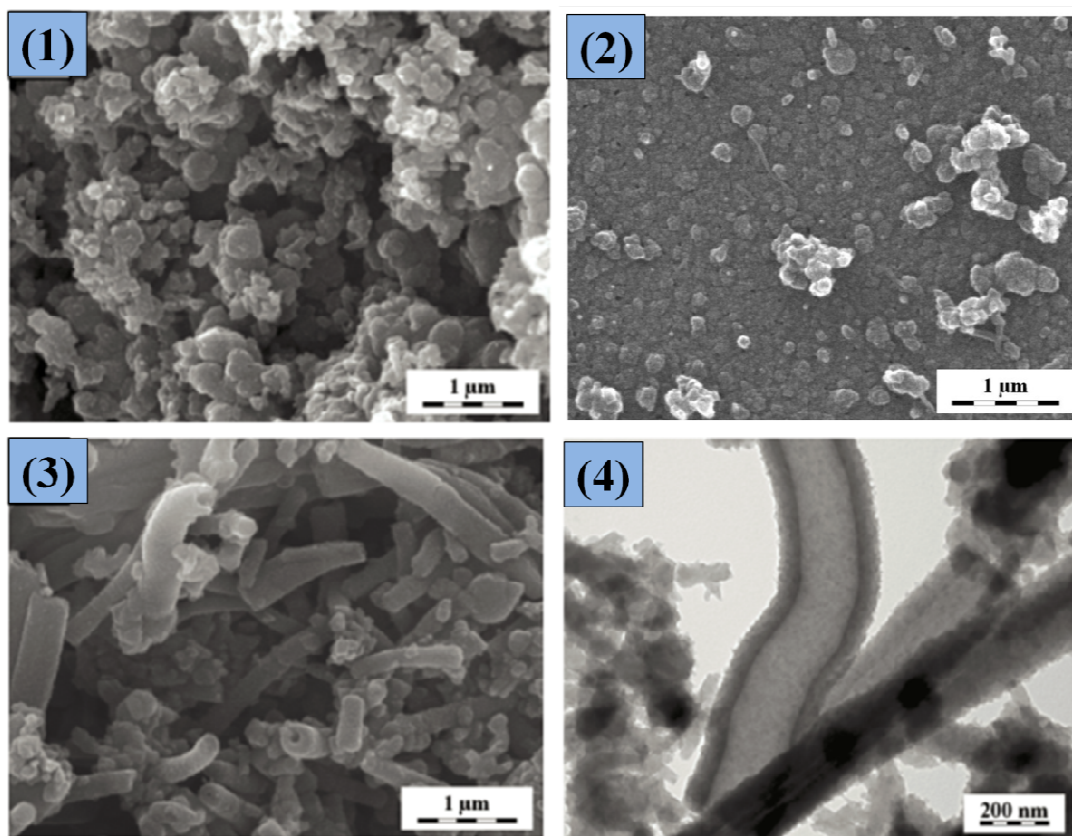
Polyanilin existuje v řadě forem, které se navzájem liší stupněm oxidace či protonace (*obr. 13*). Tyto formy - struktury polyanilinu je možné vyrobit přímo během polymerace, za relativně nenáročných úprav vstupních látek (*odebíráním nebo dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí*). Z pohledu nanostruktur je schopen dosáhnout podoby kuliček, nanotrubeček, nanovláken, filmů a koloidů. Jedná se tedy o variace nejen strukturní, ale též morfologické. [12]



Obr. 13: Formy polyanilinu: polyanilin existuje v základní stabilní emeraldinové formě. Emeraldin může být oxidován na pernigranilin nebo redukován na leukoemeraldin. U emeraldinu a pernigranilinu existuje rovněž vždy protonovaná forma a odpovídající báze (převzato a editováno [4]).

Morfologie polyanilinu

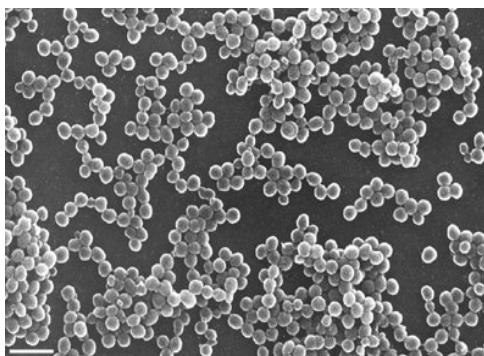
Standardní polymerace anilinu poskytuje granulární morfologii (*obr. 14,(1)*). Pokud však polymeraci anilinu provedeme ve vodě, nebo v mírně kyselém prostředí kyseliny octové (*0,2 M anilin, 0,25 M peroxydvojsíran amonný, 0,4 M kyselina octová*), získáme v produktu podstatný podíl polyanilinových nanotrubeček, ty mají vnější průměr 100–200 nm a délku až několik mikrometrů (*obr. 14,(3)*). Otvor uvnitř nanotrubeček o velikosti až 100 nm je dobře patrný při pozorování transmisní elektronovou mikroskopií (*obr. 14,(4)*). Proč a jak takovéto nanotrubečky vznikají, je předmětem současného výzkumu. Pokud při oxidaci anilinu do reakční směsi ponoříme libovolný předmět stálý v kyselém prostředí, pokryje se na povrchu vodivým polyanilinovým filmem o tloušťce kolem 100 nm (*obr. 14,(2)*). Tímto způsobem lze modifikovat prakticky libovolný povrch, např. sklo či textilní tkaninu. [9]



Obr. 14: Morfologické typy polyanilinu: (1) Granulární struktura, (2) Tenký film, (3) a (4) Nanotrubky (převzato a editováno [27]).

Dalším zajímavým morfologickým typem polyanilinu jsou koloidní částice (obr. 16). mikroskopický pohled na koloidní roztok se zprvu zdá být pravým polyanilinovým roztokem, avšak jedná se o koloidní roztok s částicemi polyanilinu o velikosti 200 – 300 nm, které jsou v tomto případě stabilizované rozpuštěným polyvinylpyrrolidonem (PVP) ve vodě. [4]

Koloidní roztok PANi stabilizovaný v PVP, byl v této práci použit v experimentu s koaxiálním zvlákňováním společně s PVA, kde koloidní roztok PANi tvořil „jádro“ vláken a PVA „plášť“, výsledky a popis experimentu nalezneme v praktické části této práce.



Obr. 15: Polyanilinové koloidní částice připravené disperzní polymerací anilinu. Úsečka v levém dolním rohu představuje 1 µm (převzato [12]).

Využití - aplikace

Polyanilin je díky svým vlastnostem: snadné přípravě, odolnosti vůči široké paletě chemikálií, dlouhodobé stabilitě, modifikovatelnosti a cenové dostupnosti, schopen konkurovat jiným materiálům s podobnými vlastnostmi. Navíc dokáže při samotné polymerizaci pokrýt tenkým filmem jakýkoliv povrch, čímž můžeme dosáhnout například i vodivosti obyčejného papíru – potaženého filmem polyanilinu. Díky své elektrické a iontové vodivosti, je možné polyanilin použít všude tam, kde se mění elektrická vodivost na iontovou. Příkladem může být akumulátor, v něm se nachází roztok kyseliny sírové s destilovanou vodou. V roztoku putují ionty mezi elektrodami, které se začas následně vybijí. Existuje teorie, že pokud by se elektrody akumulátoru pokryly polyanilinem, měly by akumulátory větší životnost. [4]

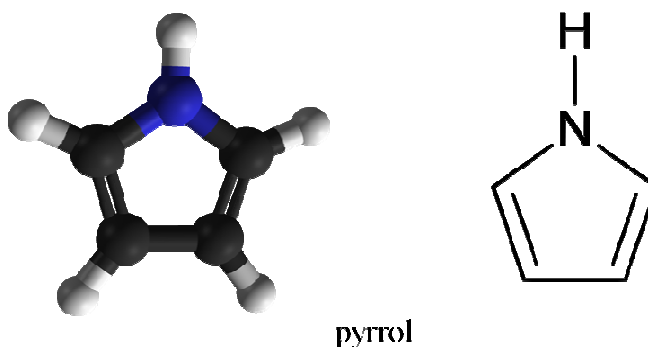
Další využití polyanilinu můžeme najít v kompozitech, tedy anilinu jako vodivé složky a jiné nevodivé matrice. Oproti konkurenční vodivé složce - sazímu, je polyanilin podstatně ekonomicky únosnější, nenáročný na výrobu a levnější. Významných výsledků by polyanilin mohl dosáhnout v oblasti testování biokompatibility pro aplikace v medicíně. Snímání elektrického potenciálu z pokožky, která je iontově vodivá, zatímco elektroda je vodivá elektronově, je nyní předmětem výzkumu univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Z pohledu světového měřítka existuje celá řada odborných prací převážně z neurochirurgie, které se zabývají přípravou a vlastnostmi vodivých polymerů v nejrůznějších aplikacích spojených s růstem nervových a mozkových buněk, srdeční a svalovou tkání, stimulačními elektrodami atd. V tomto ohledu je třeba zdůraznit, že nervová soustava uvnitř živých organismů pracuje rovněž na základě iontové vodivosti, tak jako pokožka. Souběžně probíhá výzkum biokompatibility polyanilinu a jiných vodivých polymerů v podmínkách uvnitř živého organismu, více k této problematice je popsáno v kapitole 2.5.2. [16, 17, 18]

2.4.4 Polypyrrol (PPy)

Během roku 1887 se podařilo německým chemikům Zimmermannovi a Dennstedtovi popsat proces oxidace pyrrolu, jehož produktem byly oligomery. Následovali je studie italských chemiků Angeliho a Alessandriho z roku 1916, pojednávající o polymerizaci pyrrolu v kyselinách za oxidace s peroxidem vodíku. Produkt reakce byl následně popsán jako pyrrolová čern, což následně završil Piratessi uvedením složení polypyrrolu v podobě chemického vzorce. [8]

V druhé polovině dvacátého století se podařilo skupině kolem Diaze provést, popsat a publikovat elektrochemickou oxidaci monomeru s vodou a dopantem, touto cestou byly na počátku osmdesátých let minulého století připraveny i další vodivé polymery, včetně výše zmíněného polyanilinu. [12]

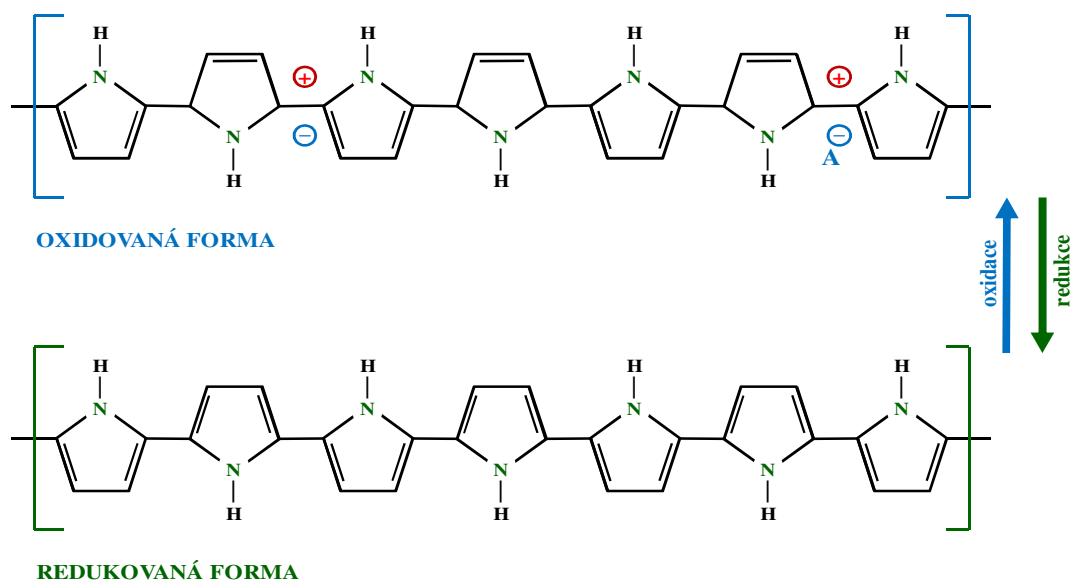
Polypyrrol je produkt získaný oxidací pyrrolu (*obr. 16*). Elektrická vodivost pyrrolu se pohybuje v řádu desítek $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, je vyšší než elektrická vodivost polyanilinu, je také srovnatelná s vodivostí běžných polovodičů a blíží se elektrické vodivosti nízko vodivých kovů. Polypyrrol je jedním z nejvíce studovaných vodivých polymerů. Právě kvůli jeho dobré elektrické měrné vodivosti, environmentální stabilitě, relativní snadnosti syntézy a s tím spojenými i nízkými ekonomickými náklady na jeho výrobu a produkci. Zdokonalování chemické přípravy polypyrrolu a získávání produktu s dobrou vodivostí se věnují v současnosti mnohé laboratoře. Z chemického hlediska je pyrrol zápachající bezbarvou kapalnou a toxickou látkou, kterou nelze rozpustit ve vodě. Lze se s ním setkat v tetrapyrrolových barvivech, mezi která patří například chlorofyl či hemoglobin. Zápor polypyrrolu tak jako polyanilinu je jeho nerozpustnost, která zabraňuje přípravě čistých vláknenných struktur (*polypyrrol při zvláknování musí být v podobě částic rozptýlen v roztoku s jiným zvláknitelným rozpustným polymerem*), pak teprve z tohoto roztoku je možné vytvářet vlákna s částicemi polypyrrolu klasickými konvenčními metodami zvláknování. [11]



Obr. 16: Pyrrol, (3D schéma převzato z en.wikipedia.org)

Příprava - syntéza

Polypyrrol může být připravován elektrochemickou či chemickou oxidací pyrrolu v různých organických rozpouštědlech a ve vodních prostředích. Při chemické polymerizaci pyrrolu je možné použít celou řadu oxidačních činidel, např. peroxid vodíku či peroxydvojsýran amonný, v praxi je dáována přednost chloridu železitému díky vyšší měrné vodivosti výsledného polypyrrolu. Během přípravy polypyrrolu může být přidána různá koncentrace přísad do reakční směsi, což má vliv na konečné vlastnosti vodivosti polymeru. Polypyrrol je výhodnější připravovat elektrochemickou cestou, která je jednodušší než chemická a samotný proces polymerizace lze také snáze řídit. Naopak je tomu v případě potřeby velkého množství polypyrrolu, k čemuž je třeba silného oxidačního činidla - chloridu železitého, obsaženého v roztoku s monomermem. Produktem je sraženina na dně nádoby v podobě prášku. Polypyrrol může také jako polyanilin vytvářet nerozpustný tenký film na povrchu nádoby, nebo na libovolném ponořeném předmětu v roztoku při polymeraci. [11]



Obř. 17: Polypyrrol - formy polypyrrolu (převzato a editováno [4])

Využití - aplikace

Polypyrrol nachází své využití, tak jako mnoho dalších vodivých polymerů v elektronice a mikroelektronice. Během posledních let zažívá velký rozmach veřejná mobilní komunikace, existují studie a různé prototypy „*ohebných mobilních telefonů*“. Další podobné využití nalézá polypyrrol ve výpočetní technice, konkrétním příkladem může být tenká, profilově zúžená, velmi ohebná „*srolovatelná klávesnice*“.

Další využití, stejně tak jako jiné vodivé polymery může nalézt polypyrrol v oborech medicíny, například v neurochirurgii, nebo tkáňovém inženýrství např. pro výrobu scaffoldů pro růst nervových a mozkových buněk.

Holandská firma DSM prodává polyuretanovou disperzi obsahující polypyrrol, která může být použita jako nátěrová hmota pro antikorozní úpravu povrchů. Koroze je elektrochemický proces; není proto překvapivé, že polypyrrol i jiné vodivé polymery mohou do těchto procesů zasáhnout.

[11]

2.5 Vodivé polymery – medicínské aplikace

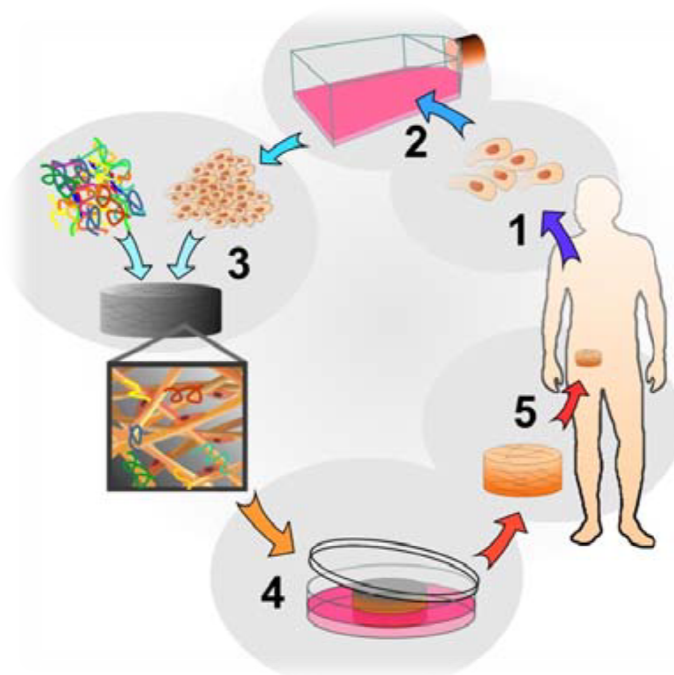
V této kapitole nejprve nahlédneme stručně do teorie tkáňového inženýrství. Do výroby biodegradabilních scaffoldů pro růst buněk a jejich medicínských aplikací. Dále je popsáno uplatnění vodivých polymerů v tkáňovém inženýrství a výrobě vodivých scaffoldů.

2.5.1 Tkáňové inženýrství

Tkáňové inženýrství je moderním multidisciplinárním vědním oborem, kde se setkávají lékaři, biochemici, biologové, fyzici, textilní a strojní inženýři atd. Tkáňové inženýrství pomocí buněčné terapie představuje reálnou alternativu k léčbě celé řady degenerativních a tzv. civilizačních chorob, včetně onemocnění nervového systému. Cílem buněčné terapie je nahradit, opravit nebo vylepšit biologickou funkci defektivní tkáně či orgánu. Tohoto cíle lze dosáhnout prostřednictvím transplantace izolovaných a dobře charakterizovaných buněk do cílového orgánu v dostatečném počtu a kvalitě tak, aby mohly indukovat znovuoobnovení správné funkce. [32]

V současné době probíhá v tkáňovém inženýrství k intenzivnímu výzkumu a testování scaffoldů pro výrobu náhrad koleních chrupavek, které jsou určeny k léčbě velmi rozšířeného onemocnění nejen mezi staršími pacienty, ale i mezi mladými lidmi po úrazech – osteoartrózy. Osteoartróza se ovšem neobjevuje jen v koleních kloubech, ale postihuje obecně kloubní chrupavčitou tkáň a to i v kloubech kyčelních a kloubech rukou. Popis procesu pro výrobu scaffoldů jako náhrad koleních chrupavek je popsán v následujícím odstavci a je doplněn zjednodušeným schématem (*obr. 18*). [32]

Proces tkáňového inženýrství (*obr. 18*) se skládá z několika částí. Nejprve je nutné odebrat z těla pacienta, či pokusného zvířete štěp autologních chondocitů (*buňek chrupavky*). Dále dochází ke kultivaci buněk *in vitro* (*z latiny - ve skle, tedy mimo tělo*) k podpoře jejich diferenciaci a k růstu např. pomocí různých růstových faktorů. Po dosažení požadovaného množství buněk je nutné tyto buňky nanést na scaffold, sledovat adhezi buněk ke scaffoldu a zajistit jejich proliferaci celým objemem scaffoldu. Po určitém čase kultivace buněk ve scaffoldu je možné implantovat takto připravený materiál přímo na postižené místo, tedy zpět do kolena pacienta, či testovaného zvířete. Chondocity vpravené do těla na podpůrné konstrukci scaffoldu vytvářejí vlastní kolagenní vlákna, a tedy i celou novou chrupavku. V určitém čase po implantaci je nutná úplná degradace scaffoldu, která musí odpovídat době potřebné pro vytvoření nové přirozené chrupavčité tkáně. [32]



Obr. 18: Schéma tkáňového inženýrství (převzato [25]).

2.5.2 Vodivé polymery v tkáňovém inženýrství

Průzkum současné literatury zabývající se medicínskými aplikacemi vodivých polymerů ukázal, že nejpoužívanějšími vodivými polymery jsou polypyrrol, polyanilin. Tyto zmíněné polymery jsou velmi stabilní v běžném atmosférickém podnebí, avšak otázkou je jejich toxicita a stálost v živém organismu. Příkladem může být polyanilin emeraldin (*vodivý*), který po nepříliš dlouhé době podléhá mírně zásaditému prostředí uvnitř živého organismu (*v těle člověka pH 7,35 – 7,45*), tedy z vodivé soli se stává nevodivá báze, dochází tomu tak při pH 5–6, což při požadované vlastnosti: vodivosti polyanilinu v důsledku, postrádá význam. V tomto smyslu je tedy výzkum polyanilinu směřován k přípravě takové varianty, která by podléhala změně formy až při aciditě prostředí rovné sedmi a vyšší. [17]

V roce 1994 se podařilo připravit opticky čirý polypyrrol, který v podobě tenkého filmu sloužil jako podkladový materiál pro růst epiteliálních buněk. V ten samý rok prokázal W. Doherty biokompatibilitu polypyrrolu kultivací fibroblastů a neuroblastomálních buněk vně a uvnitř těla laboratorní myši. V kombinaci s elektrostatickým zvlákňováním lze uvést například vlákna ze směsi polypyrrol/polystyren, která byla úspěšně použita pro dopravování léčiv v roce 2008. Existuje celá řada vědeckých článků na téma 3D vodivých „*scaffoldů*“ (obr. 19), které byly například v práci M. Hunleyho a T. Longa vyrobeny z polyethylénglikolu/hematinu s polypyrrolem a polyetyléndioxythiofénem (*PEDOT*), v podobě orientovaných vláken, což bylo provedeno podobně s nanovláknem PLGA, která byla následně potažena vodivým polypyrrolem. Obě tyto práce a mnoho

dalších pojednávají o výrobě podkladového materiálu pro růst nervových buněk a možnosti zakomponování biomateriálů (*chitosan, kolagen, želatina, atd.*) do podoby kompozitu. Kombinace polyanilinu a želatiny byla rovněž použita pro růst a proliferaci myších srdečních myoblastů (*H9c2*) v roce 2006. Použití jednotlivých polymerních směsí pro konkrétní typy buněk lze přehledně vyčíst z tabulek (*Tabulka 1 a Tabulka 2*). [18, 19, 20]

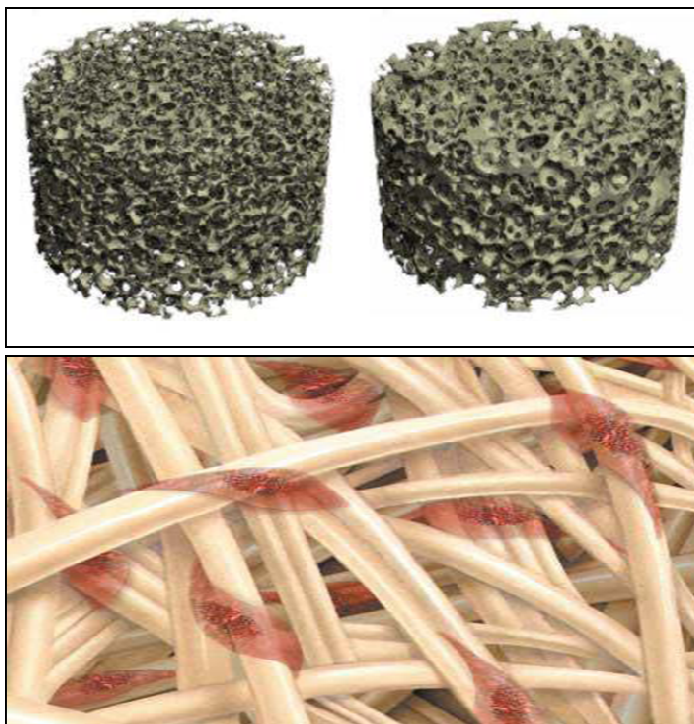
Scaffold	Cell type	Purpose (TE)	Reference
PANI/gelatin	H9c2 (rat cardiac myoblasts)	Cardiac	Li et al., 2006
PANI/PG	C17.2 (mouse neuronal stem cells)	Nerve	Ghasemi - Mobarakeh. Et al., 2009
PPy/PG	PC12 (rat neuronal cells)	Nerve	Liu et al., 2008
PANI/PLCL	HDF (human dermal fibroblasts); C2-C12 myoblasts	Skin and muscle	Jeong et al., 2008
PET/PEDOT	SH-SY5Y neuroblastoma cells	Nanobiointerface	Luo et al., 2008
PDLA/PANI	Primary rat muscle cells	Muscle	McKeon et al., 2010
PCL/PPy	Dorsal root ganglia	Nerve	Xie et al., 2009

Tabulka 1: Biokompatibilita vodivých nanovlákených scaffoldů (*převzato a editováno [17]*).

Conductive scaffolds	AC/DC current, potential	Duration	Cells	Reference
PANI/PG	DC: 100mV	1h	C17.2	Ghasemi - Mobarakeh. Et al., 2009
PANI/PLACL	DC: 0-200mA	2days	NIH-3T3 fibroblast	Jeong et al., 2008
PPy	DC: 100mV	2h	PC12	Schmidt et al., 1997
PLGA coated with PPy	DC: 10mV/cm	2h	PC12	Lee et al., 2009a
PPy/PLLA	DC: mV/mm	2,24h	Fibroblast	Shi et al., 2007
PDLA/CL coated with PPy	DC: 0, 2, 8 and 20μA/mm	-	PC12	Zhang et al., 2007
PPy	AC: 50μA at 0.05, 5 and 500Hz	-	VSMC	Rowlands et al., 2008
PPy/PLLA	DC: 50mV/mm	24h	Fibroblast	Shi et al., 2008
ITO	AC: 100mV (100Hz)	30min/day, (3days)	PC12	Kimura et al., 1998
PLLA/CNT	AC: 10mA (10Hz)	6h/day	Osteoblast	Supronowicz et al., 2002
PCL/PPy	DC: 10V	4h/day	DRG	Xie et al., 2009
PPy	Biphasic 100μs pulses of ±1mA/cm ² at 250Hz	8h/day	Cochlear neural explants	Thompson et al., 2010
PLAAP	Electric potential of 0.1 V (1Hz)	1h/day	PC12	Huang et al., 2008
PPy/chitosan	DC: 100mV	4h	Schwann cells	Huang et al., 2010

PANI, polyaniline; PG, PCL/gelatin; PDLA/CL, poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone); PLLA, poly(L-lactic acid); PLGA, poly(D,L-lactide-co-glycolide); CNT, carbon nanotubes; PLACL, poly(L-lactide-co-ε-caprolactone); ITO, indium-tin oxide; PLAAP, copolymer of hydroxyl-capped poly(L-lactide) (PLA) and carboxyl capped aniline pentamer (AP); PC12, rat neuronal pheochromocytoma cells; PPy, polypyrrole; VSMC, vascular smooth muscle cells; DRG, dorsal root ganglia; C17.2, mouse neuronal cerebellum stem cells; PC12, rat neuronal pheochromocytoma cells.

Tabulka 2: Elektrická stimulace buněk aplikovaná výzkumnými skupinami (*převzato a editováno [17]*).



Obr. 19: Ukázka 3D scaffoldů - nahoře a proliferace buněk scaffoldem - dole (*převzato [25]*).

Jak již bylo popsáno výše, vodivé polymery inkorporované do vláknenných vrstev, které jsou následně zpracovány do scaffoldů, umožňují díky své vodivosti pěstování buněk u kterých je zapotřebí podporovat jejich růst elektrickými vzruchy např. nervové buňky. Problémem, však zůstává kompatibilita vodivých polymerů s prostředím uvnitř živého organismu. Nicméně existují teze, že i tento problém bude časem vyřešen a scaffoldy s inkorporovanými vodivými polymery najdou dobré uplatnění v tkáňovém inženýrství a stanou se běžným léčebným prostředkem. Bylo by velmi potěšující, kdyby tato práce k této problematice scaffoldů s inkorporovanými vodivými polymery jakkoli přispěla.

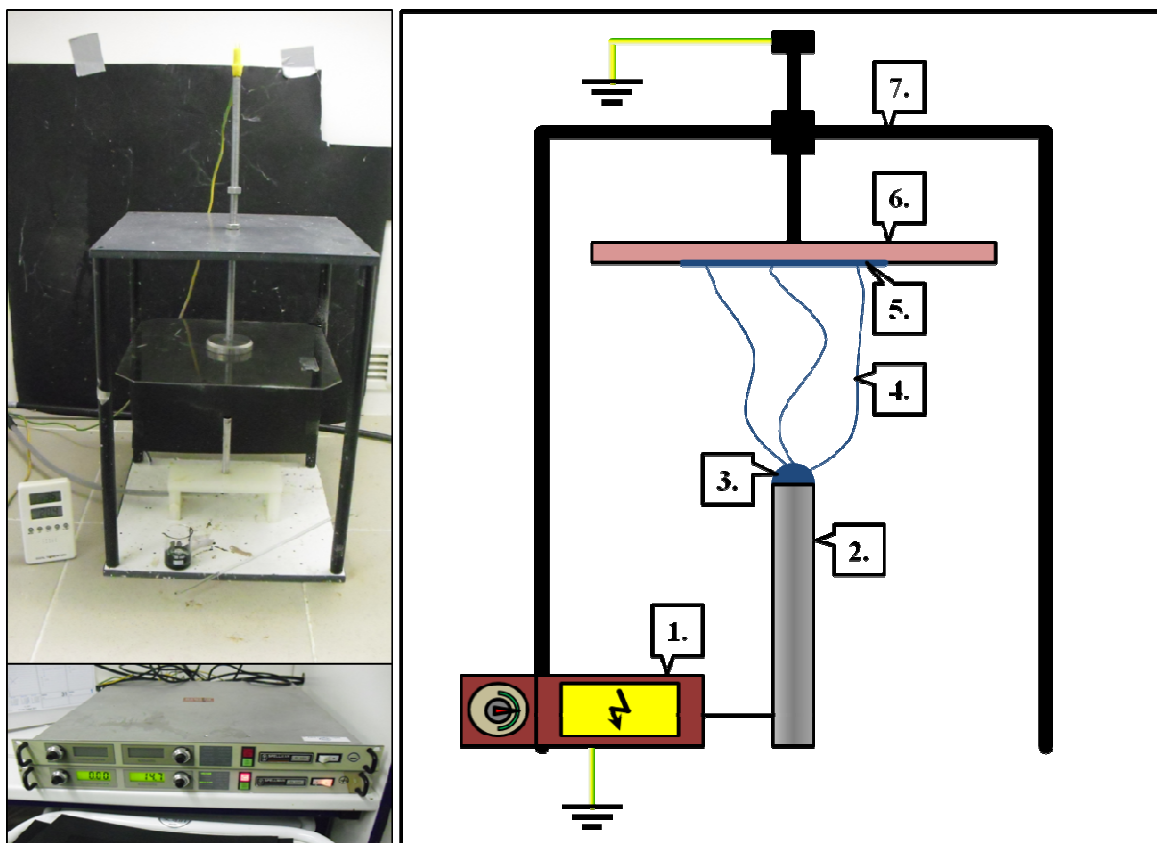
3 Elektrostatické zvlákňování polymerů

Procesem zvlákňování polymerů rozumíme tvorbu vláken z vodivých roztoků za působení elektrického napětí. Proces tažení vláken vzniká překonáním kapilárního tlaku v trysce silou elektrostatického pole, které se tvoří mezi tryskou a opačně nabitým kolektorem za působení napětí. Následně dojde k destabilizaci roztoků na vrcholu kapiláry, čímž je zahájen proces tvorby vláken. Pomocí disperzního zákona, lze vypočítat intenzitu pole, potřebnou pro stanovení kritických hodnot pro stav, kdy dojde k destabilizaci kapky na hrotu trysky. Lze určit i počet kuželů, které vzniknou na povrchu kapky, přičemž např. pro koaxiální zvlákňování je žádoucí pouze jeden kužel, ten vtahuje materiál jádrového roztoku do sebe a vzniká tak předpoklad pro kontinuální tvorbu koaxiálních vláken. [15]

Existuje několik způsobů elektrostatického zvlákňování, které můžeme dělit dle typu zakončení zvlákňovací hlavice jako např. (*z. volné hladiny, z. trysky, z. tyčky, koaxiální hlavice a válečku „nanospyder“*). Pro tuto práci a experimenty popsané v praktické části, byl zvolen způsob elektrostatického zvlákňování z tyčky, jehly a koaxiální zvlákňování z trysky, tyto způsoby jsou popsány podrobněji v dalších kapitolách.

3.1 Elektrostatické zvlákňování z tyčky

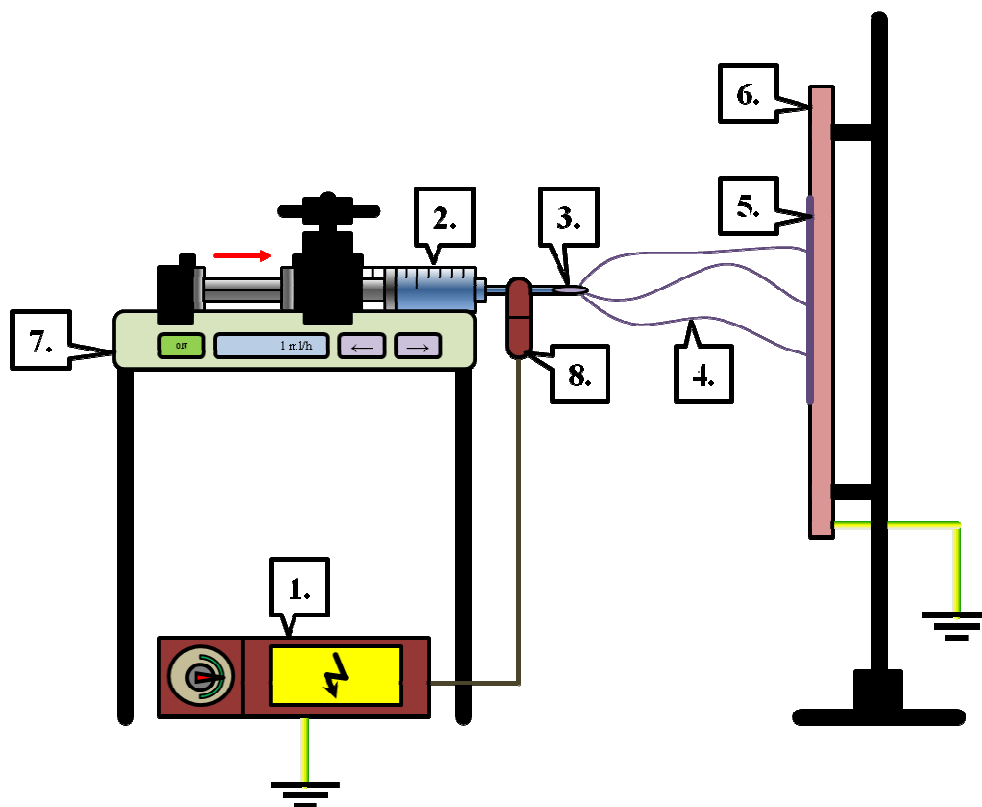
Zvlákňování z tyčky probíhá následovně: na plochý konec tyčky je v podobě kapky nanesen zvlákňovaný polymerní roztok, nebo tavenina, kovová tyčka je připojena ke zdroji vysokého napětí, kolektor pro sběr vláken je uzemněn a umístěn proti tyčce (*obr. 20*). Při zvýšení napětí se na povrchu kapky začnou tvořit Taylorovy kužele a dochází tak k tvorbě vláken, či přenosu hmoty zvlákňovaného polymeru na kolektor. Nevýhodou této technologie je doplňování polymeru, jelikož jeho množství je omezeno velikostí kapky polymeru, pokud je kapka polymeru spotřebována, je nutné přístroj vypnout a znovu nanést kapku polymeru.



Obr. 20: Přístroj pro elektrostatické zvlákňování z tyčky (laboratoře *Katedry netkaných textilií, TUL*) vlevo, vpravo - schéma přístroje: 1. zdroj vysokého napětí, 2. kovová tyčka, 3. kapka polymerního roztoku, taveniny, 4. vznikající vlákna, 5. vznikající vlákenná vrstva, 6. uzemněný kolektor, 7. rám přístroje.

3.2 Elektrostatické zvlákňování z jehly

Zvlákňování z jehly má oproti zvlákňování z tyčky výhodu v tom, že můžeme zvlákňovaný polymerní roztok, či taveninu kontinuálně dávkovat, velikost možné dávky je v tomto případě ovlivněna velikostí injekční stříkačky, nicméně by jistě bylo možné pomocí čerpadel a přesného dávkovače vytvořit přístroj s mnohem větší kapacitou než zmiňovaná injekční stříkačka. Při této metodě je oproti zvlákňování z tyčky, třeba dalších zařízení v podobě zmíněné injekční stříkačky s jehlou a přesného dávkovače, který postupně vytlačuje z injekční stříkačky skrze jehlu zvlákňovaný polymerní roztok. Princip elektrostatického zvlákňování vláken je stejný jako v případě zvlákňování z tyčky, rozdíl v konstrukci oproti přístroji zvlákňování z tyčky je zobrazen na schématu níže (*obr. 21*).

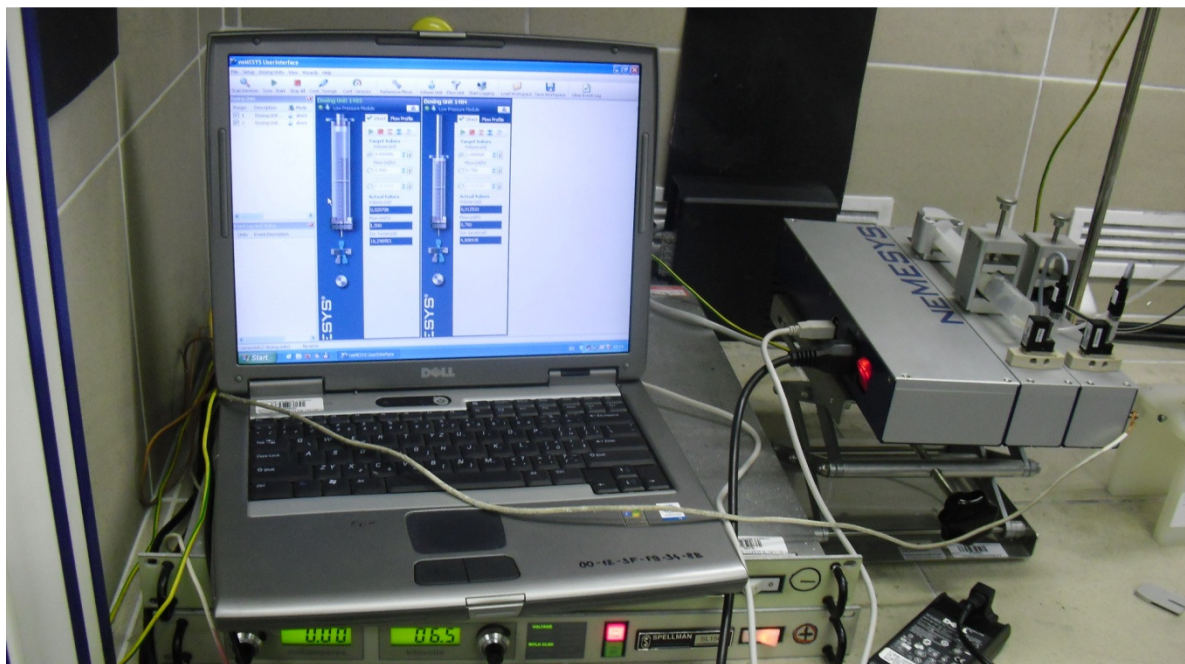


Obr. 21: Schéma použitého přístroje při experimentu elektrostatického zvlákňování z jehly (laboratoře *Katedry netkaných textilií, TUL*): 1. zdroj vysokého napětí, 2. injekční stříkačka s kovovou jehlou, 3. kapka polymerního roztoku, taveniny, 4. vznikající vlákna, 5. vznikající vlákenná vrstva, 6. uzemněný kolektor, 7. Dávkovací přístroj, 8. upevnění zdroje napětí na jehle.

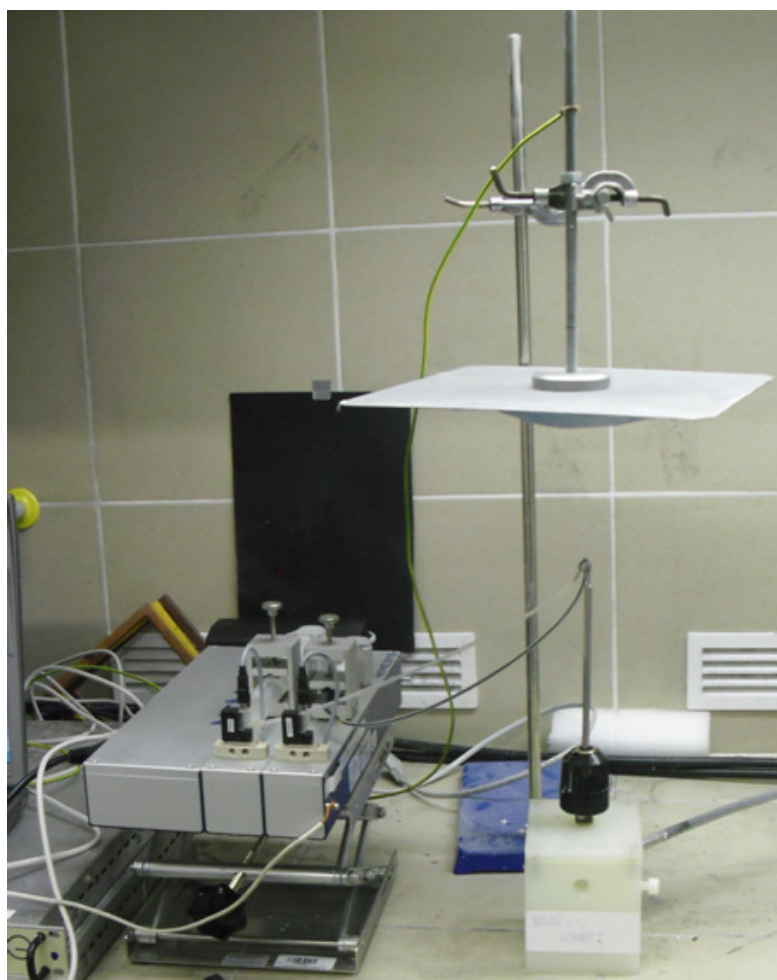
3.3 Koaxiální elektrostatické zvlákňování

Technologie využívá vysokého napětí pro tvorbu koaxiálních vláken skrze překrývající se kaskádu trysek či hladin. Koaxiální electrospinning je variabilní technologií využívanou pro výrobu vícevrstvých (*koaxiálních*) vláken o průměrech mikro a nano, přičemž vychází z principů základního elektrostatického zvlákňování. [4]

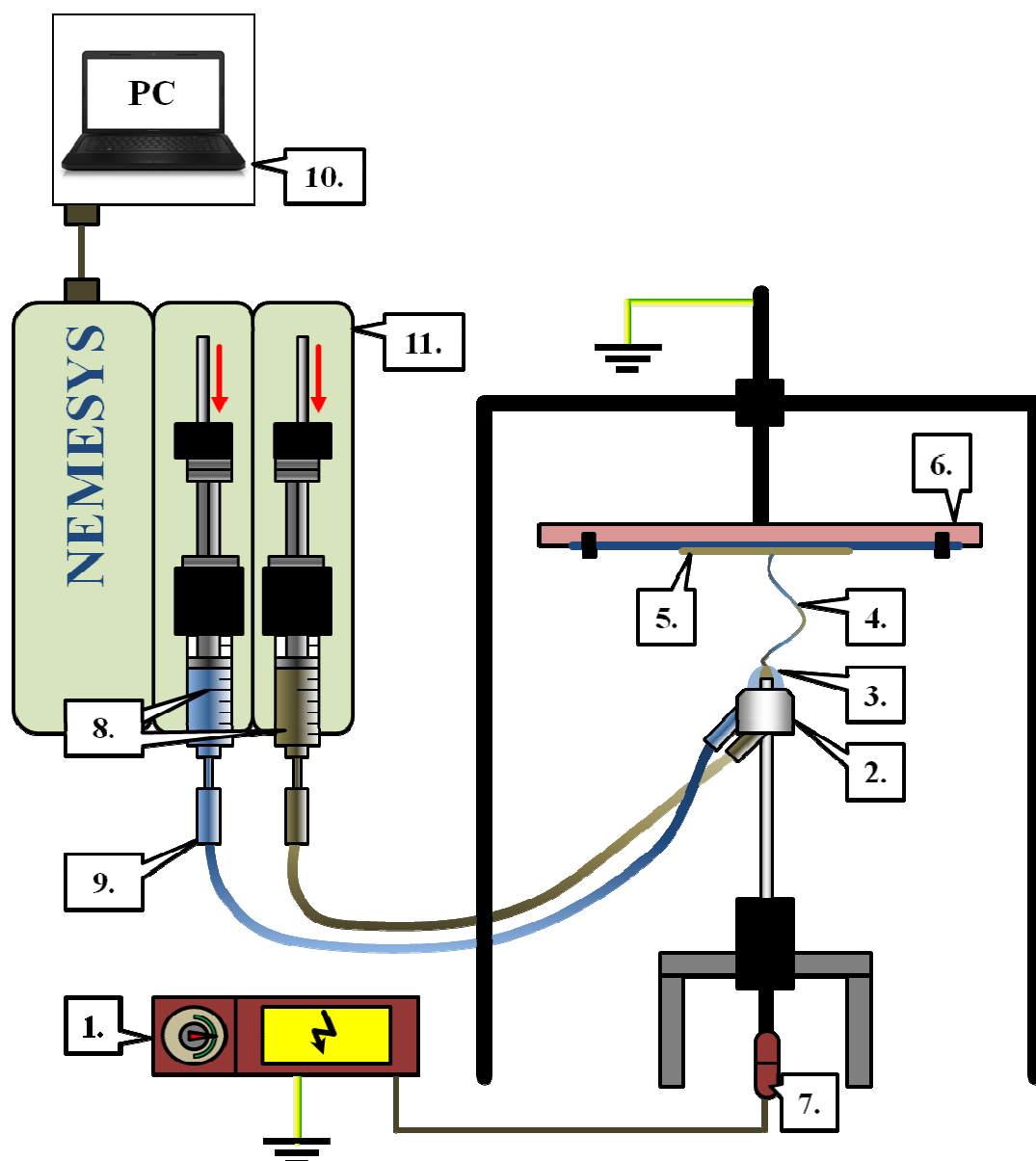
Zařízení je tvořeno zdrojem vysokého napětí, dávkovacím systémem s řídicím softwarem a PC. Během tohoto experimentu s koaxiálním elektrostatickým zvlákňováním, byl odzkoušen nový dávkovací systém NEMESYS ovládaný řídicím PC přes velmi zdařilý a přehledný software (*obr. 22*). Tento přístroj pracoval velmi přesně a s velkou produktivitou. Jediné úskalí bylo nastavit na přístroji přesné dávkování obou roztoků, tak aby docházelo k výrobě kýžených koaxiálních nanovláken.



Obr. 22: Dávkovací systém NEMESYS a PC s řídicím softwarem systému.



Obr. 23: Pohled na propojení koaxiální hlavice s dávkovacím systémem NEMESYS.



Obr. 24: Schéma přístroje pro elektrostatického koaxiálního zvlákňování (laboratoře *Katedry netkaných textilií TUL*): 1. zdroj vysokého napětí, 2. koaxiální hlavice, 3. „kapka v kapce“ obou polymerních roztoků, 4. vznikající vlákna, 5. vznikající vlákenná vrstva 6. uzemněný kolektor, 7. upevnění zdroje napětí na hlavici, 8. injekční stříkačky s polymery, 9. hadičková soustava, 10. PC s řídicím softwarem dávkovače, 11. dávkovací přístroj.

3.4 Pojmy a důležité parametry v elektrostatickém zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování a jeho očekávaný výsledek - vlákna, či nanovlákna ovlivňuje mnoho faktorů. Od polymerů samotných, různých parametrů přístrojů, až po fyzikální a chemické faktory okolního prostředí. Tyto faktory a veličiny ovlivňující proces tvorby vláken, jsou popsány v následujících bodech.

Používané materiály

Materiály pro elektrostatické zvlákňování jsou vesměs viskózní tekuté roztoky. V případě zpracování do koaxiálních vláken nesmí dojít k jejich prolnutí, tedy musí umět vytvořit požadovanou strukturu „*jádro-plášť*“. Míru srážlivosti ovlivňuje zejména povrchové napětí látek mezi jádrem a pláštěm, které by mělo být pro kvalitu zvlákňovacího procesu co nejnižší. Těmito materiály jsou nejčastěji polymery, kterých existuje mnoho druhů, názorné příklady použitých materiálů najdeme v praktické části této práce.

Dávkování

Pro kvalitní strukturu nanovláken jak monofilních tak i koaxiálních je dávkovací rychlost klíčová. V případě předdimenzovaného dávkování se tvoří vlákna o větších průměrech, dále pak zvětšující se kapka na hlavici může přetéci a narušit zvlákňovací proces. Je tedy nutné nastavit dávkování s takovou rychlostí, aby docházelo ke kontinuálnímu odtahu hmoty z roztoku. Tedy roztok či tavenina musí mít na výstupu ze zvlákňovací hlavice stejný výstupní objem jako objem vstupní. Bylo dokázáno, že u koaxiálního zvlákňování dvou roztoků, ovlivňují různé rychlosti vstupujících roztoků strukturu vlákna – tloušťku „*jádra a pláště*“.

Koncentrace roztoků

Ovlivňuje viskozitu, povrchové napětí i elektrickou vodivost. Existují teorie, že zvětšení průměru vlákna je přímo úměrné zvýšení koncentrace polymeru v rozpouštědle, přičemž snížení podílu polymeru pod hranici cca 5% způsobí mimo jiné vytrhávání kapek tzv. perličkový efekt, neboli electrospraying. Příčinou jsou zřejmě velmi slabé visko-elastické síly potřebné k udržení vlákně struktury. Míru elektrické vodivosti a viskozity roztoku ovlivňuje jeho chemické složení, koncentrace a teplota. [24]

Elektrické napětí

Vyšší napětí nad kritickou hodnotu má za následek zmenšení, či deformace Taylorova kužele, odtrhávání hmoty polymerních roztoků, nebo tvorbu více kuželů. To je např. pro koaxiální zvlákňování nežádoucí, jelikož v případě vytvoření více kuželů je vnitřní roztok vytažen skrze povrch vnějšího a nelze již dále hovořit o tvorbě koaxiálních vláken. S každým jiným použitým roztokem, či taveninou se hodnota správného použitelného i kritického napětí mění.

Povrchové napětí a vodivost roztoku

Povrchové napětí má zásadní vliv na morfologii roztoku. Jeho snížením lze zamezit perličkovému efektu. Vodivost ovlivňuje schopnost nést elektrický náboj a závisí na počtu iontů v roztoku, iontové pohyblivosti a velikosti nábojů. Typická míra vodivosti roztoků se pohybuje v rozsahu nano až mikro S na cm^2 . Kapaliny s nízkou vodivostí doprovází při zvlákňování velmi často výše zmíněný perličkový efekt. Důvodem je též zřejmě nerovnoměrné rozprostření náboje na povrchu kapaliny. [4]

Teplota prostředí

Pro většinu roztoků, či tavenin je dostačující běžná laboratorní teplota, nicméně je třeba u polymerů sledovat teplotu zesklnění (*obr. 4*), při které, již není možné roztok zvláknit, jelikož polymerní řetězce ztratí svou mobilitu a přestanou se dále proplétat. Všechny experimenty v této práci probíhaly za laboratorní teploty v rozmezí 19-25°C.

Vlhkost prostředí

Ovlivňuje morfologii vláken. Při překročení kritické vlhkosti vznikají u vláken na kolektoru póry. Jejich počet se zvyšuje s rostoucí vlhkostí. Dochází k odpaření rozpouštědla a ochlazení vlákna, na povrchu vlákna poté začne kondenzovat voda, která se časem vypaří a vzniknou póry. [4]

Vzdálenost mezi tryskou a kolektorem

Má přímý vliv na sílu elektrického pole a dobu letu vlákna. Ovlivňuje morfologii a průměr vláken. Pokud je příliš krátká, neodpaří se dostatečně rozpouštědlo a nedojde k roztažení vláken. Výsledkem je tvorba perliček na kolektoru spolu s mokkými vlákny. Navyšování vzdálenosti má za následek tvorbu tenčích vláken do jisté vzdálenosti, po které již průměr dále neklesá. [4]

Volba průměru trysky

Průměr trysky ovlivňuje proud vytlačovaného polymeru, což ovlivňuje průměr konečných vláken. V případě tvorby co nejmenších průměrů vláken volíme trysky o velmi malých průměrech. Důležitá je i údržba trysek, v experimentech popsanych v této práci docházelo k ucpávání trysek a k zatuhnutí polymerního roztoku při větších časových prodlevách zvlákňování.

3.5 Aplikace a využití elektrostaticky zvlákněných nanovláken

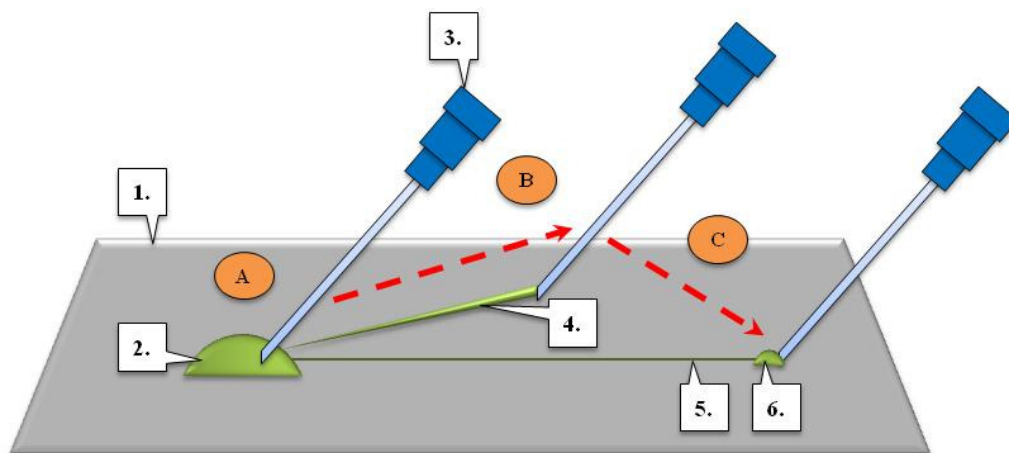
Tato technologie se hojně využívá v biologii, tkáňovém inženýrství, implantátech, nosičích léčiv a podobně. V průmyslu, energetice a elektronice se využívají koaxiální vlákna k tvorbě fotovoltaických a palivových článků, tištěných spojů, skladování vodíku, dále jsou využívány jako filtry a nejrůznější senzory.

V medicínských aplikacích můžeme nalézt koaxiální vlákna v podobě nejrůznějších biodegradabilních scaffoldů, které mohou sloužit jako podpora pro růst buněk, tkání, chrupavek, kostí, v budoucnu snad i nervových a mozkových buněk. Nebo mohou v těle pacienta pozvolně při biodegradaci uvolňovat směsi léčivých látek.

3.6 Zvláknění polymerů metodou „Drawing“

Vlákna touto metodou vznikají následovně: na pevný podklad je umístěna kapka polymerního roztoku, na špičku jehly je nabrán roztok a poté tažen směrem od kapky, přičemž vzniká vlákno (*obr. 25*), schopnost tvořit touto metodou vlákno závisí na typu roztoku a na rychlosti tažení vlákna.

Tato metoda zvláknění polymerů je v této práci popsána pouze okrajově. Důvodem nastudování metody drawing a její použití v praxi, bylo vytvořit vlákna, která se nepodařilo připravit metodou elektrostatického zvláknění. Dále je třeba říci, že touto problematikou zvláknění se zabývá v současné době jiná - Bakalářská práce studenta Technické Univerzity v Liberci. Výsledky rozpustnosti PANi v kyselině sírové a následné tažení vláken z rozpuštěného PANi v kyselině sírové metodou drawing, jsou popsány v experimentální části.



Obr. 25: Schéma tvorby vláken metodou drawing: 1. pevný povrch, 2. kapka polymerního roztoku, 3. Jehla, 4. tažení vlákna z roztoku, 5. vzniklé vlákno, 6. ukotvení vlákna.

Kroky: A - nabrání polymerního roztoku na špičku jehly, B - tažení polymerního roztoku (*vznikajícího vlákna*), C - ukotvení vzniklého vlákna

Praktická část

4 Experimenty s vodivými polymery

V experimentální části diplomové práce jsou popsány experimenty s dostupnými vodivými polymery, dále pak popisy příprav experimentálních vzorků, před procesem elektrostatického zvlákňování, či zvlákňováním metodou drawing.

Jelikož vodivé polymery nebyly dosud samostatně zvlákňeny, byly nejprve připraveny jako roztoky s vybranými zvláknitelnými polymery (*PEO, PVA, PS rozpuštěném v Xylenu a PVP rozpuštěném v 2-propanolu a etanolu*). Tyto roztoky vodivých polymerů s polymery nevodivými byly dále pokusně elektrostaticky zvlákňovány. Výsledné vláknenné vrstvy byly, poté zkoumány pod optickým a elektronovým mikroskopem - viz snímky výsledků.

4.1 Polymery a rozpouštědla použité v experimentech

V této kapitole jsou popsány veškeré polymery a rozpouštědla použité v experimentech s vodivými polymery. Jedná se o velmi stručné popisy těchto látek a jejich vlastností, či přípravy, podrobnější informace jsou k nalezení v mnohých odborných publikacích.

4.1.1 Polyvinylalkohol (PVA)

PVA (*obr. 26*) je syntetický polymer rozpustný ve vodě. Svým chováním polyvinylalkohol v mnohém připomíná želatinu. Proto se používá např. v potravinářství pro přípravu ovocného želé, v chemickém průmyslu jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, k výrobě impregnačních hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. Vyrábějí se z něj obalové fólie, chirurgické nitě, různá těsnění, hadice a další výrobky. [7]



Obr. 26: PVA ($M_w = 130.000$) vlevo a vpravo rozpuštěný ve vodě a připravený pro experimenty o koncentracích 12,14 a 16%.

4.1.2 Polyethylenoxid (PEO)

PEO (*obr. 27*) ve zdravotnictví známější jako polyethylenglykol (PEG). Je chemicky inertní a netoxický polymer rozpustný ve vodě i v organických rozpouštědlech, s velkým významem v chemii a zejména ve farmacii. Užívá se v např. v přípravě na kolonoskopii. U pokusných zvířat je vysokomolekulární PEG 8000 perorálně účinný v prevenci proti karcinomům tlustého střeva. Zkoumají se také jeho antibakteriální účinky atd. [26]



Obr. 27: PEO ($M_w = 300.000$) od firmy SIGMA-ALDRICH používaný v experimentech.

4.1.3 Polystyren (PS)

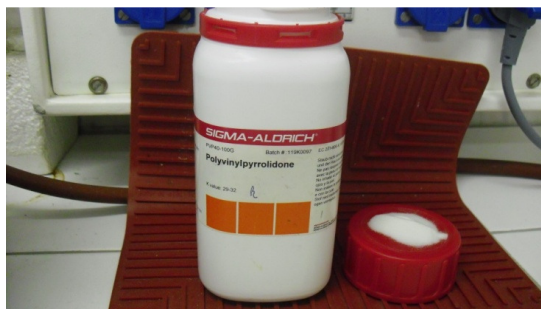
Patří mezi termoplasty a produkuje se v řadě forem. V experimentu byla použita forma pěnová (*obr. 28*). Pěnový PS se používá převážně ve stavebnictví jako tepelná, či zvuková izolace, v obalové technice jako ochrana přístrojů při nárazu během dopravy. [2]



Obr. 28: PS (pěnová forma), používaný v experimentech.

4.1.4 Polyvinylpyrrolidon (PVP)

PVP (*obr. 29*) je polymer rozpustný ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech. Zasychá v podobě vločkovitého prášku, který snadno absorbuje atmosférickou vlhkost až do 40 % své hmotnosti. Používá se pro výrobu membrán - filtrů pro dialýzu nebo pro čištění vody. Používá se v šamponech nebo zubních pastách, v nátěrových hmotách a v lepidlech, která je třeba vlhčit - poštovní známky a obálky. Používá se i v roztocích pro kontaktní čočky a v lázních pro kalení oceli.



Obr. 29: PVP ($M_w = 400.000$) od firmy SIGMA-ALDRICH používaný v experimentech.

4.1.5 Xylen

Xylen je bezbarvá hořlavá kapalina s aromatickým zápachem. Vyskytuje se ve třech izomerech: orto- (1,2), meta-(1,3) a para-(1,4) xylene, technický xylene je směs těchto tří izomerů. Přes 90% vyprodukovaných směsí xylenových isomerů se přidává do benzínu pro zvýšení oktanového čísla. Zbývající část se používá jako rozpouštědla pro nejrůznější účely a k výrobě jednotlivých izomerů. Rozpouštědla na bázi xyleny se používají v tiskařském a kožedělném průmyslu a při výrobě barev, pesticidů, lepidel, gumy, plastů, atd. Xyleny jsou velmi toxické, ovlivňují mozek, trávicí systém, oči, uši, srdce, játra, ledviny, plíce a kůži.

4.1.6 Etanol

Etanol (*hovorově líh či alkohol*) je bezbarvá kapalina, ostré alkoholové vůně. Připravuje se z jednoduchých sacharidů (*cukrů*) alkoholovým kvašením působením různých druhů kvasinek. Používá se k tomu jak cukerného roztoku (*o maximální koncentraci 20 %*), tak přímo přírodních surovin sacharidy obsahujících, jako jsou např. brambory nebo cukrová třtina. Používá se při výrobě alkoholických nápojů. Pro zlepšení výkonu spalovacích motorů jako přídavek do pohonných hmot. V lékařství se používá jako rozpouštědlo např. jódu, tím vzniká tzv. jodová tinktura, atd.

4.1.7 2-Propanol

2-Propanol (*nebo izopropylalkohol*). Je organická sloučenina. Jedná se o bezbarvou, hořlavou, silně páchnoucí kapalinu. Vyrábí se z vody a propenu. Je relativně netoxický a rychle se odpařuje. Používá se široce jako rozpouštědlo a jako čisticí prostředek. Příkladem je použití k čištění elektronických zařízení - elektrických kontaktů u paměťových karet, magnetických hlav u páskových a disketových mechanik, čoček laserů u optických mechanik (CD, DVD) apod.

4.1.8 Chloroform

Chloroform (*neboli trichlormethan*), je bezbarvá těkavá, avšak nehořlavá kapalina charakteristického nasládlého zápachu. Je používán v chemickém průmyslu hlavně při výrobě chladicího media pro ledničky a klimatizace, freonu R-22. Chloroform se též používá jako rozpouštědlo v chemické laboratoři, ve farmaceutickém průmyslu a při výrobě pesticidů a nátěrových hmot. Je výborným lepidlem některých plastů, např. polystyrenu nebo plexiskla. Chloroform je toxický pro játra a ledviny a vysoce toxický pro vodní organismy.

4.1.9 Methylypyrrolidon

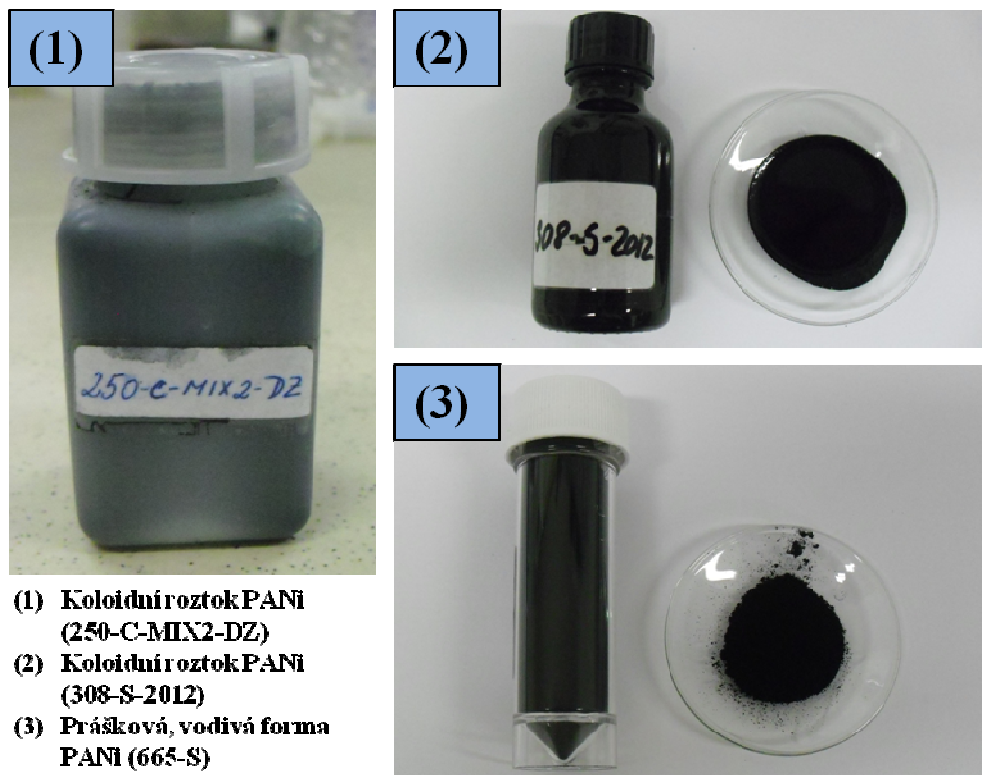
Methylypyrrolidon je dusíkatá heterocyklická organická sloučenina, používaná jako rozpouštědlo v nátěrových hmotách, čisticích prostředcích, při výrobě elektronických zařízení, v petrochemii a farmacii či při výrobě agrochemikálií. Je velmi toxický pro živý organismus.

4.1.10 Kyselina sírová

Kyselina sírová je silná kyselina. Je jednou z nejdůležitějších průmyslově ve velkém množství vyráběných chemikálií. Je velmi nebezpečnou žíravinou, způsobuje dehydrataci (*zuhlňatění*) organických látek. Má spousty využití, používá se při úpravě rud, v textilním průmyslu, při výrobě chemikálií, plastů, výrobě léčiv, barviv, výbušnin, atd.

4.1.11 Polyanilin (PANi)

Polyanilin byl k dispozici od pana RNDr. Jaroslava Stejskala, CSc. z ÚMCH AVČR v několika formách, které vidíme na snímcích (*obr. 30*). Experimenty s těmito formami polyanilinu jsou popsány v dalších kapitolách. Veškeré fyzikální podmínky, dávkovací rychlosti a metody zvláknování použité při experimentech jsou shrnuty v tabulce (*Tabulka 10.*).



- (1) Koloidní roztok PANi (250-C-MIX2-DZ)
(2) Koloidní roztok PANi (308-S-2012)
(3) Prášková, vodivá forma PANi (665-S)

Obr. 30: Formy polyanilinu použité v experimentech

(1) **Koloidní roztok PANi (250-C-MIX2-DZ)**

Vodivá varianta polyanilinového koloidu dispergovaného ve vodě, koloidní částice jsou stabilizovány polyvinylpyrrolidonem (PVP). Koloidní částice o velikostech 150-350nm.

(2) **Koloidní roztok PANi (308-S-2012)**

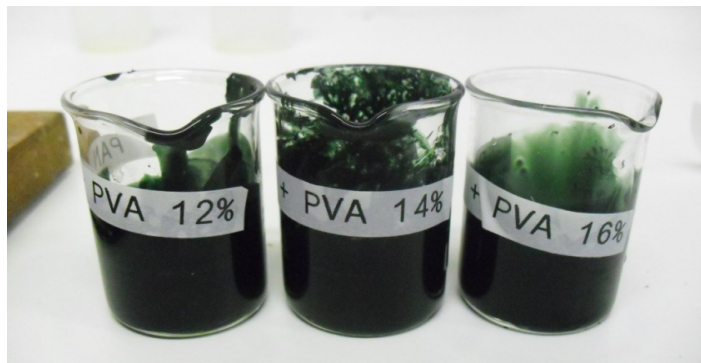
Vodivá varianta polyanilinového koloidu dispergovaného v organickém rozpouštědle - xylenu, koloidní částice jsou stabilizovány nízkomolekulárním aniontovým surfaktantem. Koloidní částice o velikostech 250-450nm.

(3) **Prášková, vodivá forma PANi (665-S)**

Vodivá prášková forma polyanilinu, elektrická vodivost kolem 4 S.cm^{-1} .

4.2 Experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA

Pro přípravu vzorků byly vyrobeny 50% roztoky (obr. 31), složené z koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (12,14 a 16%). Roztoky byly po navážení míchány po dobu 30 minut.



Obr. 31: 50% roztoky PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (12,14 a 16%)

4.2.1 PANi + PVA, zvlákňování z tyčky

Pro experiment byl použit 50% roztok, složený z koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (16%).

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 60-80 μ m.

Na (obr. 32) vidíme úspěšně zvlákňovaný roztok PVA s dispergovanými částicemi PANi. Na vláknech a vně vláken jsou jasně patrné koloidní částice PANi. Záměrem dalších pokusů bylo vytvořit vlákna o průměrech v submikronové oblasti, tedy pokusit se vytvořit nanovlákná z PVA s koloidními částicemi PANi.



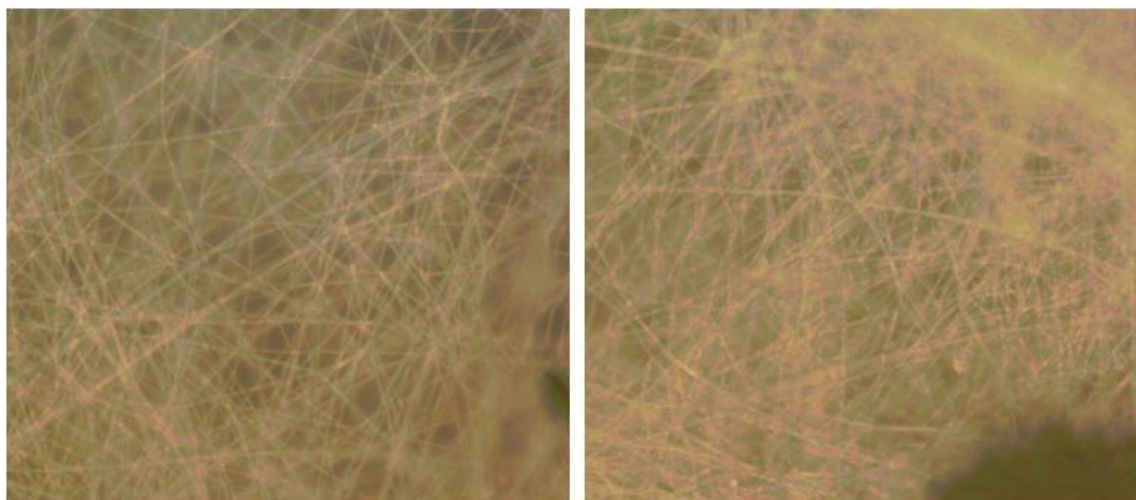
Obr. 32: PANi + PVA: elektrostatické zvlákňování z tyčky, vlákna o průměrech 60-80 μ m.

4.2.2 PANi + PVA, zvlákňování z jehly

Pro experiment byl použit 50% roztok, složený z koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (14%).

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z jehly.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech kolem 1 μm .

Na (obr. 33) vidíme úspěšně zvlákňovaný roztok PVA s dispergovanými částicemi PANi. Snímky byly pořízeny optickým mikroskopem. Optický mikroskop byl zvolen jako nejvhodnější způsob pro pořízení snímků, jelikož umožňuje prosvícení skrze PVA vlákna a tak vidět koloidní částice PANi uvnitř. Takto lze pozorovat vnitřní strukturu vláken do průměru cca 500nm. Dalším důkazem přítomnosti polyanilinových koloidních částic byla také lehce nazelenalá barva vláknenné vrstvy typická pro vodivou formu PANi.



Obr. 33: PANi + PVA: elektrostatické zvlákňování z jehly, vlákna o průměrech 1 μm .

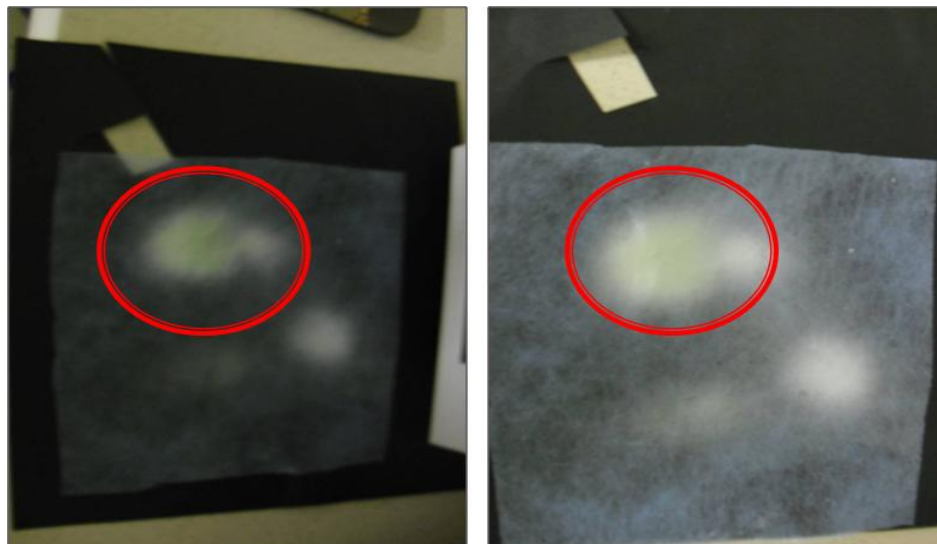
4.2.3 PANi v PVA, koaxiální zvlákňování

Pro experiment byl použit 50% roztok, složený z koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (12%).

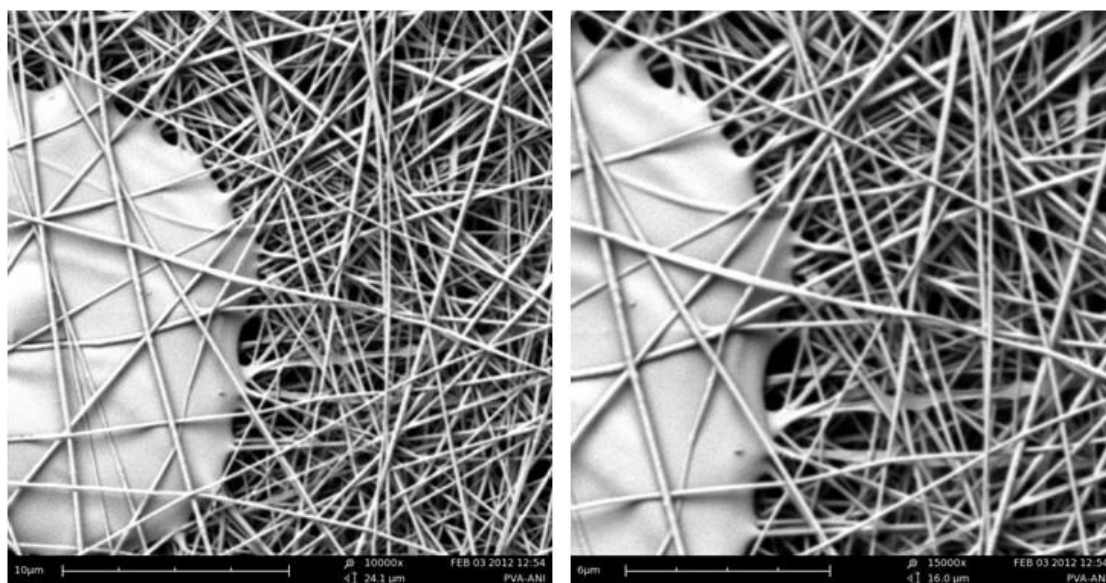
- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické koaxiální zvlákňování.
- ✓ **Výsledek:** Nanovlákná o průměrech 250-450nm s koloidními částicemi uvnitř.

Důkazem koaxiality vláken je nazelenalý odstín vláknenné vrstvy, typický pro vodivý PANi (obr. 34). Dalším důkazem, že jsou koloidní částice PANi uvnitř nanovláken je snímek (obr. 35) pořízený rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM). Na snímku (obr. 35) nelze spatřit koloidní částice PANi vně vláken, nebo v mezivláknenném prostoru, je tedy logické, že musí být uvnitř vláken

PVA. Vlákenné vrstvy byly také zaslány na ÚMCH AVČR panu RNDr. Jaroslavu Stejskalovi, CSc. na transmisní elektronovou mikroskopii (TEM), která by měla potvrdit toto tvrzení. Výsledky z TEM do doby termínu odevzdání této práce nebyly k dispozici.



Obr. 34: PANi v PVA: koaxiální elektrostatické zvlákňování, pohled na nazelenalé zabarvení nanovlákněné vrstvy.



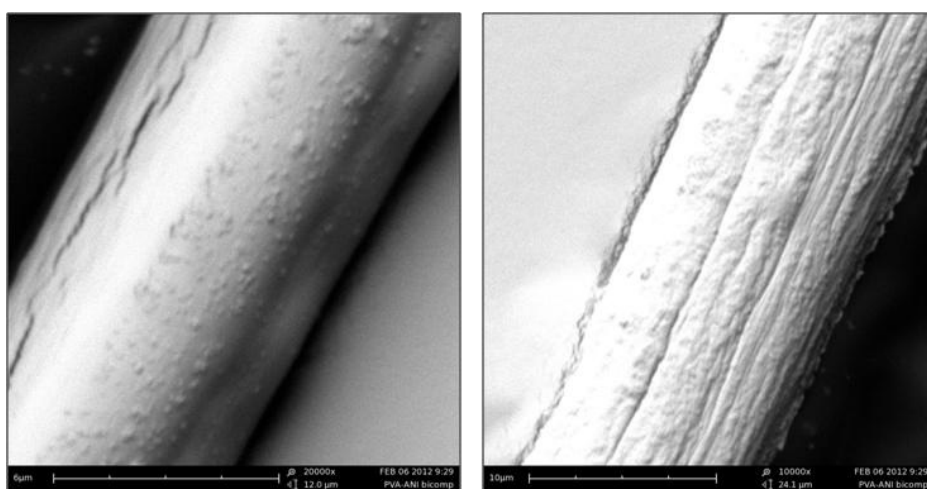
Obr. 35: PANi v PVA: pohled na elektrostaticky koaxiálně zvlákněná nanovláknna: PANi (250-C-MIX2-DZ) - jádro a PVA (12%) - obal.

Pokud bylo dávkování nastaveno tak, že dávkovací rychlost koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ), byla o 0,05 $\mu\text{l/s}$ vyšší, než dávkovací rychlost PVA (12%), docházelo ve výsledku k intenzivnějšímu zelenému zabarvení nanovlákněné vrstvy. Lze se tedy domnívat, že při nepatrně zvýšené dávkovací rychlosti PANi oproti PVA, docházelo v nanovlákněch k tvorbě „jádra“ o vyšší koncentraci koloidních částic PANi.

4.2.4 PANi v PVA, drawing

Pro přípravu vzorku byl použit 50% roztok složený z koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (16%). Smyslem experimentu bylo využít metodu drawing v praxi a vytvořit touto metodou vlákna s koloidními částicemi PANi (250-C-MIX2-DZ), tak jako v případě metody elektrostatického zvlákňování z tyčky. Metodou Drawing se podařilo vytvořit jednotlivá vlákna o průměrech $8\pm 2\mu\text{m}$ (obr. 36).

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Drawing.
- ✓ **Výsledek:** Jednotlivá vlákna s koloidními částicemi PANi (250-C-MIX2-DZ) o průměrech $8\pm 2\mu\text{m}$.



Obr. 36: PANi v PVA: dvě různá vlákna vytvořená metodou Drawing, vlákna o průměrech 6 a $10\mu\text{m}$.

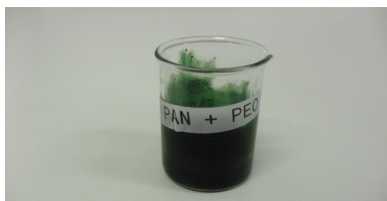
4.2.5 Tabulka výsledků - experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA

Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.2.1 PANi + PVA, zvlákňování z tyčky	50% PANi (250-C-MIX2-DZ)	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech 60-80 μm
	50% PVA _{16%}			
4.2.2 PANi + PVA, zvlákňování z jehly	50% PANi (250-C-MIX2-DZ)	elektrostatické zvlákňování z jehly	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech kolem 1 μm
	50% PVA _{14%}			
4.2.3 PANi v PVA, koaxiální zvlákňování	PANi (250-C-MIX2-DZ)	koaxiální elektrostatické zvlákňování	roztok zvlákňoval ochotně	nanovlákna PVA _{12%} o průměrech 250-400nm s koloidními částicemi PANi uvnitř
	PVA _{12%}			
4.2.4 PANi v PVA, drawing	50% PANi (250-C-MIX2-DZ)	drawing	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech $8\pm 2\mu\text{m}$
	50% PVA _{16%}			

Tabulka 3.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA.

4.3 Experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PEO

Pro přípravu následujících experimentů, byl vyroben roztok (obr. 37), složený z 96% koloidního roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ) a 4% práškového PEO ($M_w=300.000$). Roztok byl míchán při 40°C po dobu 2 hodin.



Obr. 37: Příprava vzorku, 4% PEO ($M_w=300.000$) v koloidním roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ).

4.3.1 PANi + PEO, zvlákňování z tyčky

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 70-80 μ m.

Na (obr. 38) vidíme vytvořená vlákna. Na vláknech i vně vláken jsou jasně patrné koloidní částice PANi, nicméně se jedná o ojedinělá vlákna o velmi velkých průměrech, vzorek zvlákňoval velmi neochotně.



Obr. 38: PAN + PEO: elektrostatické zvlákňování z tyčky, vlákna o průměrech 70-80 μ m.

4.3.2 PANi + PEO, zvlákňování z jehly

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z jehly.
- ✓ **Výsledek:** Nanovlákná o průměrech 500nm.

Na (obr. 39) vidíme vytvořená vlákna. Na vláknech i vně vláken jsou patrné koloidní částice PANi. Oproti zvlákňování z tyčky bylo dosaženo mnohem menších průměrů vláken.



Obr. 39: PANi + PEO: elektrostatické zvlákňování z jehly, vlákna o průměrech 500nm.

4.3.3 Tabulka výsledků - experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PEO

Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.3.1 PANi + PEO, zvlákňování z tyčky	96% PANi (250-C-MIX2-DZ)	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval neochotně	vlákna o průměrech 70-80μm
	4% PEO ($M_w=300.000$)			
4.3.2 PANi + PEO, zvlákňování z jehly	96% PANi (250-C-MIX2-DZ)	elektrostatické zvlákňování z jehly	roztok zvlákňoval neochotně	nanovlákná o průměrech kolem 500nm
	4% PEO ($M_w=300.000$)			

Tabulka 4.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PEO.

4.4 Experimenty s PANi (665-S) rozpuštěném v kyselině sírové

Smyslem tohoto experimentu bylo zkoumat rozpustnost vodivé práškové formy PANi (665-S) v 100% kyselině sírové a následně takto rozpuštěný PANi zvláknit elektrostaticky, nebo metodou drawing. Pro experimenty byly připraveny 15, 18, 20, 25 a 30% koncentrace vodivého práškového PANi (665-S) v 100% kyselině sírové.

PANi (665-S) se v kyselině sírové za stálého míchání po dobu cca 20-30min (dle koncentrace) rozpustil, nutno dodat, že během rozpouštění docházelo k uvolňování značného množství tepla

(kolem 50°C). Nicméně pro další pokusy zvláknovat takto rozpuštěný PANi (665-S) v kyselině sírové, byly vhodné pouze vzorky o koncentraci 18 a 20%. Vzorky o koncentracích 25 a 30% byly pro zvláknování příliš viskózní a docházelo u nich k rychlému zatuhnutí, naopak vzorek o 15% koncentraci byl pro experiment příliš řídký.

Experiment elektrostaticky zvláknit rozpuštěný PANi v kyselině sírové selhal, vzorky (18 a 20% PANi) nezvláknovaly.

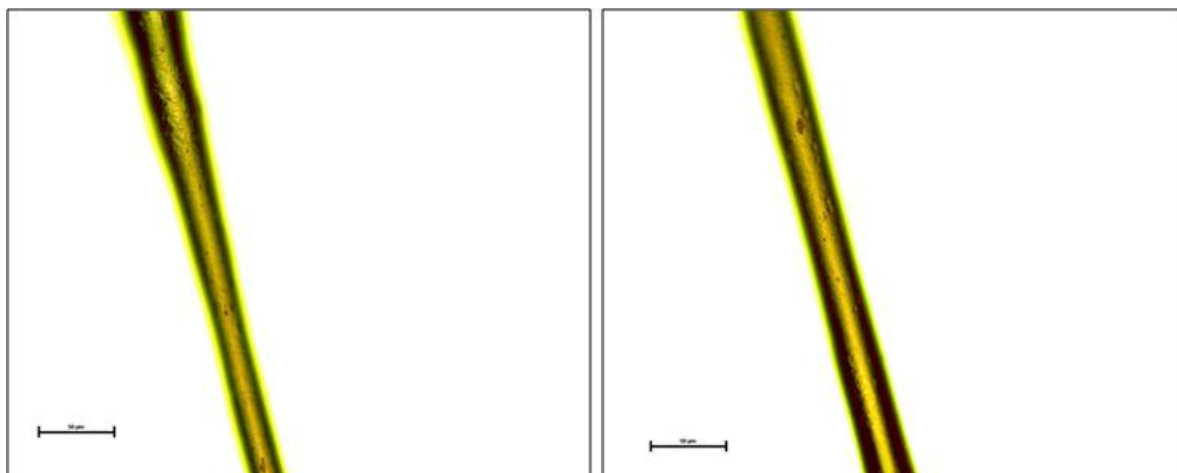
Metodou drawing se podařilo připravit několik vláken. Popisy a výsledky experimentů jsou popsány níže.

4.4.1 PANi v kyselině sírové, 20%, drawing

Pro experiment byl připraven 20% roztok PANi (665-S) v kyselině sírové. Roztok byl poté míchán po dobu 30min.

- | | |
|------------------------------|--|
| ✓ <u>Metoda zvláknování:</u> | Drawing. |
| ✓ <u>Výsledek:</u> | Vlákna o průměrech 20-30 μm . |

Metodou drawing se podařilo připravit vlákna o průměrech 20-30 μm , na snímcích (Obr. 39) vidíme vlákna pod optickým mikroskopem.



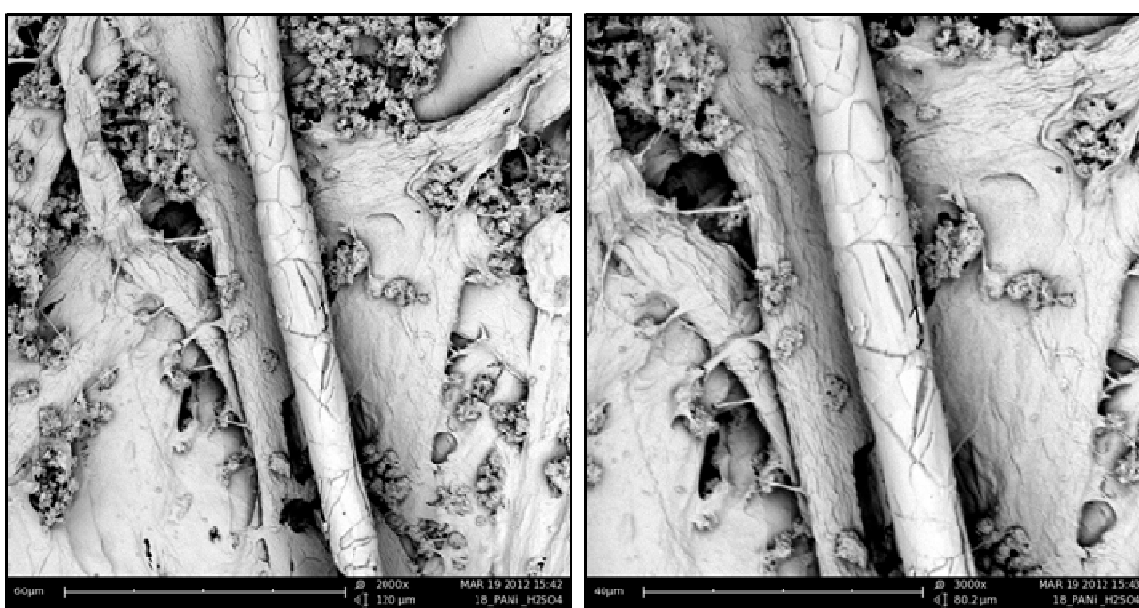
Obr. 40: PANi rozpuštěný v kyselině sírové, 20%: vlákna připravené metodou drawing o průměrech 20-30 μm .

4.4.2 PANi v kyselině sírové, 18 %, drawing

Pro experiment byl připraven 18% roztok PANi (665-S) v kyselině sírové. Roztok byl taktéž míchán po dobu 30min.

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Drawing.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 10-15 μ m.

Podařilo se vytvořit vlákna o průměrech 10-15 μ m, což je o polovinu menší průměr než u předešlého experimentu s 20% roztokem. Na snímcích (Obr. 41) vidíme tato vlákna pod elektronovým mikroskopem (na pozadí je vidět černý papír 80g/m² od firmy P&M).



Obr. 41: PANi rozpuštěný v kyselině sírové, 20%: Vlákná připravené metodou Drawing o průměru 10-15 μ m.

4.4.3 Tabulka výsledků - experimenty s PANi (665-S) rozpuštěném v kyselině sírové

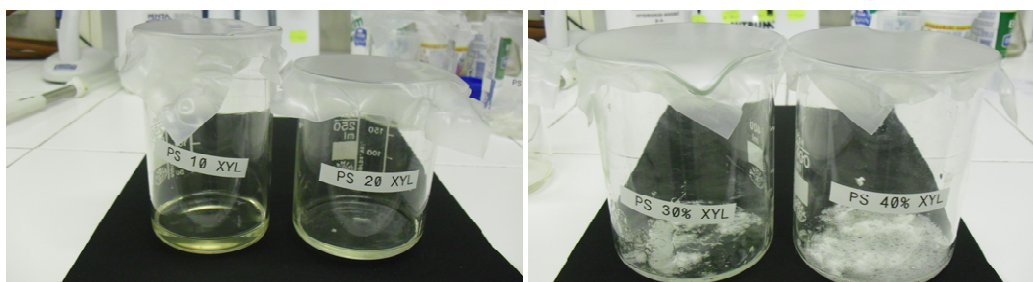
Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.4.1 PANi v kyselině sírové, 20%, drawing	20% PANi (665-S)	drawing	roztok zvlákňoval neochotně	vlákna o průměrech 20-30 μ m
	80% kyselina sírová			
4.4.2 PANi v kyselině sírové, 18%, drawing	18% PANi (665-S)	drawing	roztok zvlákňoval neochotně	vlákna o průměrech 10-15 μ m
	82% kyselina sírová			

Tabulka 5.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (665-S) rozpuštěném kyselině sírové.

4.5 Experimenty s polystyrénem (PS) rozpuštěným v xylenu

Smyslem tohoto experimentu bylo zkoumat rozpustnost polystyrenu (*dále jen PS*) v xylenu. Poté takto rozpuštěný PS v xylenu zkusit zvláknňovat elektrostatickou metodou. V případě pozitivních výsledků, poté smíchat PS rozpuštěný v xylenu v roztok s koloidním roztokem PANi (308-S-2012) a pokusit se roztok taktéž zvláknit.

Byly připraveny vzorky o koncentracích 10, 20, 30 a 40% PS v xylenu (*obr. 42*). Roztoky o koncentraci 10 a 20% nezvláknňovali, byly příliš řídké. Roztoky o koncentracích 30 a 40% zvláknňovali - výsledky viz níže.

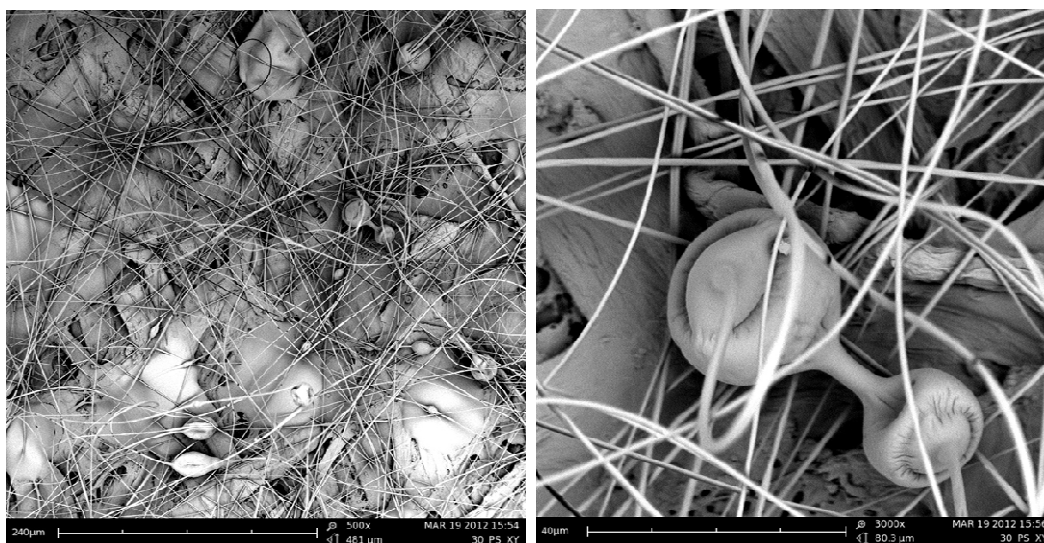


Obr. 42: Příprava vzorků, koncentrace 10, 20, 30 a 40% PS rozpuštěného v xylenu.

4.5.1 PS v xylenu, 30%, zvláknňování z tyčky

Na obrázku (*obr.43*) vidíme vlákna vytvořená z 30% PS rozpuštěným v xylenu. Roztok zvláknňoval velmi dobře, nicméně zřídka ale přece docházelo na vláknech k tvorbě kulovitých a jiných útvarů viz „činka“ na snímku vpravo.

- ✓ **Metoda zvláknňování:** Elektrostatické zvláknňování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákna o průměrech 0,8-1,5 μ m.

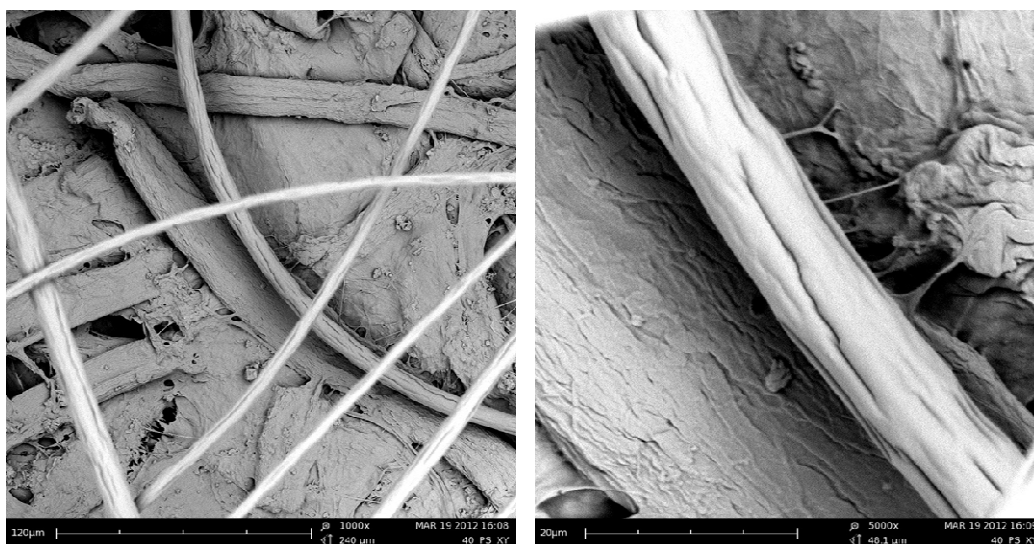


Obr. 43: PS rozpuštěný v xylenu, 30%: vlákna o průměrech 0,8-1,5 μ m.

4.5.2 PS v xylenu, 40 %, zvlákňování z tyčky

U 40% PS rozpuštěném v xylenu na obrázku (obr. 44) se tvořila velmi tlustá vlákna. Roztok zvlákňoval oproti 30% roztoku méně ochotně a velmi pomalu.

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 10-13 μ m.



Obr. 44: PS rozpuštěný v xylenu, 40%, vlákna o průměrech 10-13 μ m.

4.5.3 Tabulka výsledků - experimenty s PS rozpuštěným v xylenu

Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.5.1 PS v xylenu, 30%, zvlákňování z tyčky	30% PS	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech 0,8-1,5 μ m
	70% xylenu			
4.5.2 PS v xylenu, 40%, zvlákňování z tyčky	40% PS	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech 10-13 μ m
	60% xylenu			

Tabulka 6.: Přehled výsledků – experimenty s PS rozpuštěným v xylenu.

4.6 Experimenty s PANi (308-S-2012) a PS rozpuštěném v xylenu

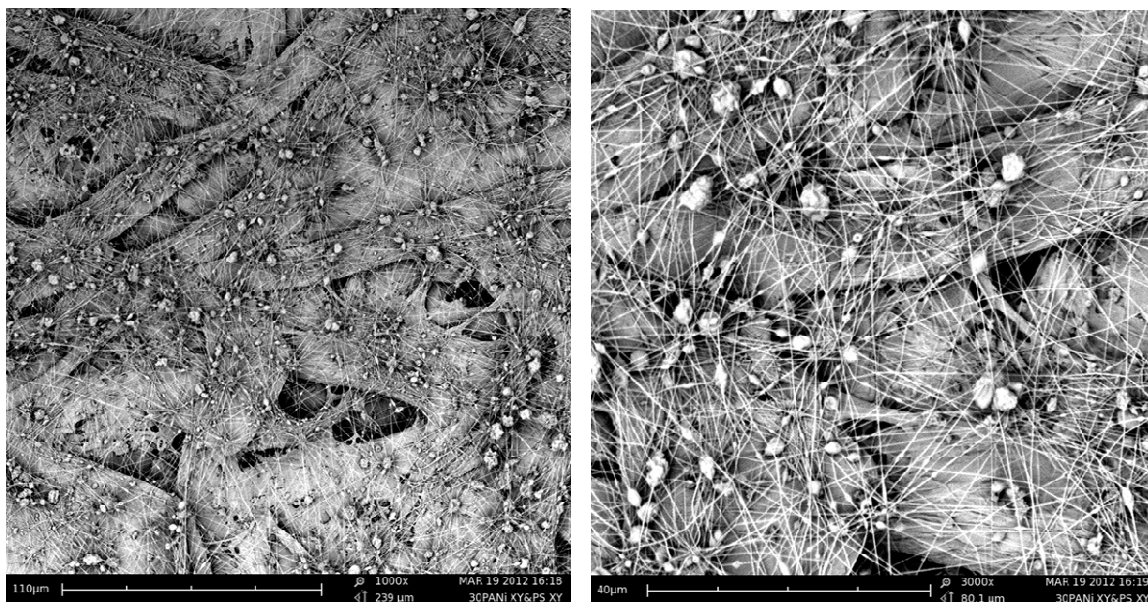
Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, bylo pro tento experiment nejprve nutné, dokázat zvláknit PS rozpuštěný v xylenu a najít nejlépe zvláknující koncentraci. Experiment se vydařil a koncentrace 30% PS rozpuštěného v xylenu, byla vybrána jako nejvhodnější pro tento experiment. Dále bylo třeba vytvořit roztok PS rozpuštěného v xylenu s koloidním roztokem PANi (308-S-2012) a pokusit se ho zvláknit. Jelikož hlavním důvodem tohoto i předešlého experimentu bylo dostat koloidní částice vodivého PANi do vláken z PS rozpuštěného v xylenu, tedy PANi „zvláknit“. Výsledkem byly vlákna s aglomeráty koloidních částic - viz výsledky níže.

4.6.1 PANi + PS v xylenu, 70 %, zvláknování z tyčky

Pro experiment byl vytvořen roztok, obsahující 70% koloidního roztoku PANi (308-S-2012) a zbylých 30% byl 30% PS rozpuštěný v xylenu.

- ✓ **Metoda zvláknování:** Elektrostatické zvláknování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 250-450nm, aglomeráty koloidních částic 1-4μm.

Na snímcích (obr. 45), vidíme výsledná vlákna. Na vláknech jsou patrné pravděpodobně aglomeráty koloidních částic PANi (308-S-2012).



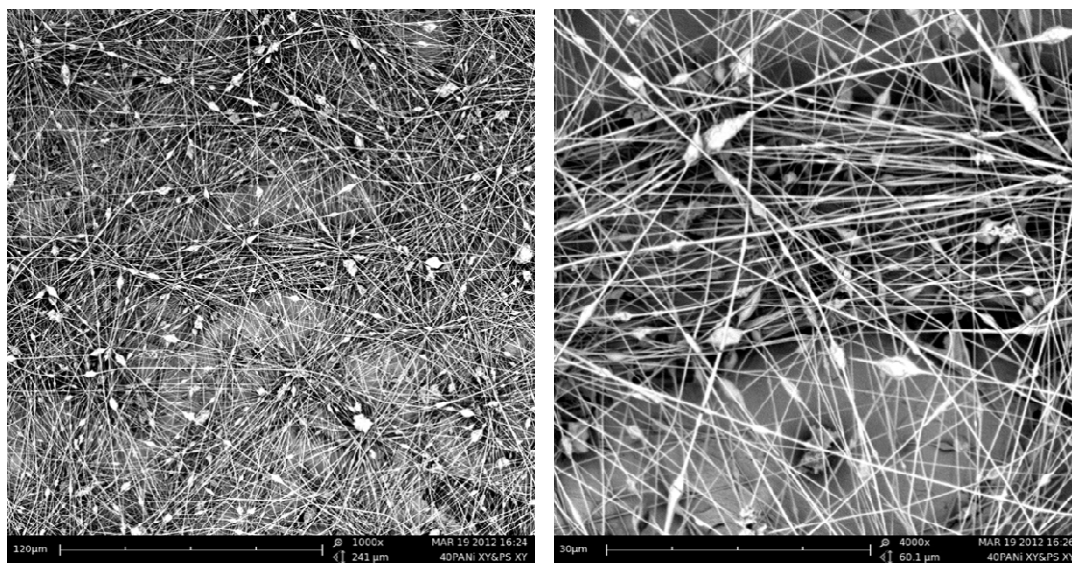
Obr. 45: PANi + PS rozpuštěný v xylenu, 70%: vlákna o průměrech 250-450nm, aglomeráty koloidních částic o průměrech 1-4μm.

4.6.2 PANi + PS v xylenu, 60 %, zvlákňování z tyčky

Pro experiment byl vytvořen roztok, obsahující 60% koloidního roztoku PANi (308-S-2012) a zbylých 40% byl 30% PS rozpuštěný v xylenu.

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 200-400nm, aglomeráty koloidních částic 1-3 μ m.

Oproti předešlému 70% roztoku zvlákňoval 60% roztok lépe, tvořily se vlákna o menších průměrech, velikost aglomerátů koloidních částic byla taktéž menší (obr. 46).



Obr. 46: PANi + PS rozpuštěný v xylenu, 60%: vlákna o průměrech 200-400nm, aglomeráty koloidních částic o průměrech 1-3 μ m.

Vláknenné vrstvy obou experimentů PANi + PS se zabarvily pro PANi typickou zelenou barvou. Nicméně by bylo vhodné ověřit, jedná-li se o aglomeráty koloidních částic PANi pomocí TEM a také zdali se koloidní částice PANi nacházejí i uvnitř vláken. TEM bohužel během tohoto experimentu nebyla k dispozici, snímky budou zaslány na TEM v ÚMCH AV ČR.

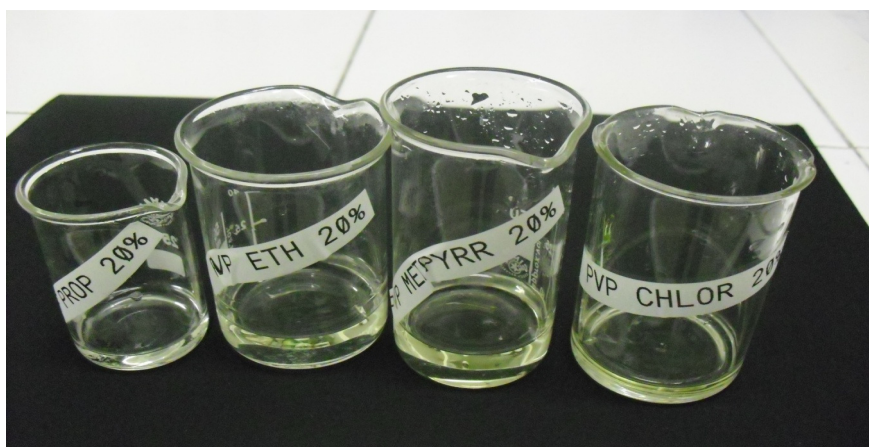
4.6.3 Tabulka výsledků - experimenty s PANi (308-S-2012) a PS rozpuštěném v xylenu

Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.6.1 PANi + PS v xylenu, 70%, zvlákňování z tyčky	70% PANi (308-S-2012)	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	nanovlákná o průměrech 250-450nm, aglomeráty koloidních částic 1-4 μ m
	30% PS v xylenu, 30%			
4.6.2 PANi + PS v xylenu, 60%, zvlákňování z tyčky	60% PANi (308-S-2012)	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	nanovlákná o průměrech 200-400nm, aglomeráty koloidních částic 1-3 μ m
	40% PS v xylenu, 30%			

Tabulka 7.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (308-S-2012) a PS rozpuštěném v xylenu.

4.7 Experimenty s Polyvinylpyrrolidonem (PVP)

Smyslem experimentu bylo najít vhodné rozpouštědlo pro PVP a následně rozpuštěný PVP elektrostaticky zvláknit. A následně vytvořit roztok rozpuštěného PVP s koloidním roztokem PANi a taktéž elektrostaticky zvláknit, tak jako v případě PS rozpuštěném v xylenu. K experimentu byla použita rozpouštědla dostupná v laboratořích Katedry netkaných textilií Fakulty textilní TUL. Byly to chloroform, etanol, propanol a 2methylpyrrolidon. PVP byl rozpuštěn v koncentracích 15, 20 a 30% (obr. 47). Ve všech vybraných rozpouštědlech se PVP rozpustil cca po 15minutách míchání.



Obr. 47: Příprava vzorků – rozpouštění PVP (20%), zleva: v propanolu, etanolu, 2methylpyrrolidonu a chloroformu.

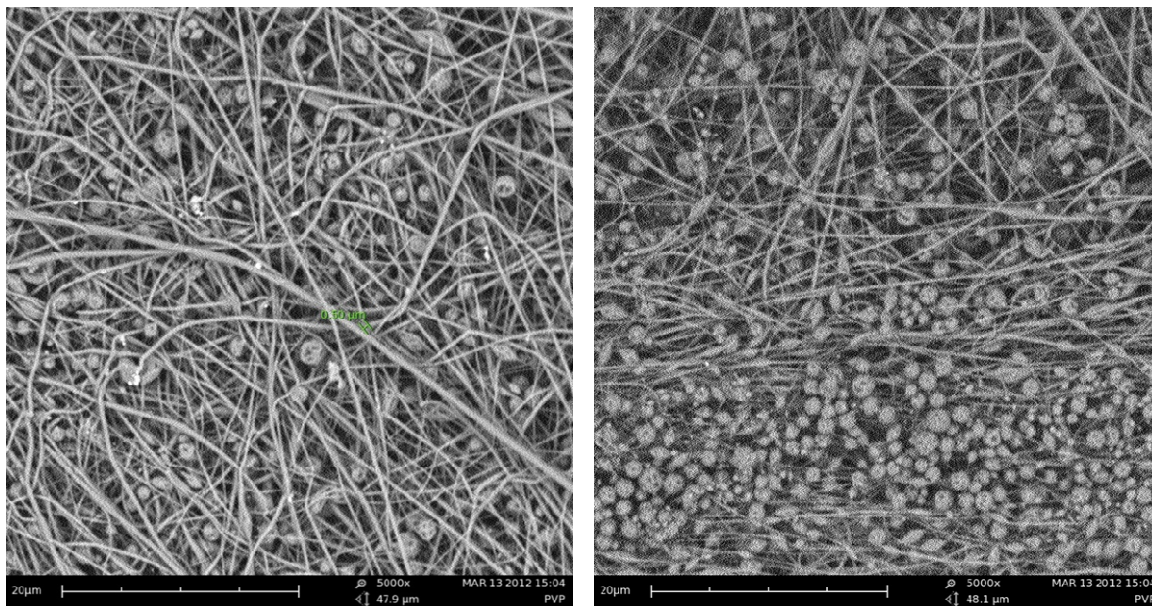
PVP rozpuštěný v 2methylpyrrolidonu a chloroformu nezvlákněval, docházelo pouze k elektrostatickému rozprašování. PVP v etanolu a propanolu zvlákněval velmi ochotně, vláknenná vrstva se tvořila velmi rychle, zajímavostí byla poměrně častá tvorba mikrokuliček s dutinami po odpaření rozpouštědla – etanolu. Výsledky i se snímky jsou popsány v dalších kapitolách.

4.7.1 PVP v etanolu, 20%, zvlákněování z tyčky

Pro experiment byl rozpuštěn PVP v ethanolu v koncentracích 15, 20 a 30%. PVP se rozpouštěl velmi rychle cca po 10minutách míchání při 21°C.

- ✓ **Metoda zvlákněování:** Elektrostatické zvlákněování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákna o průměrech 250-500nm, mikrokuličky 1-3μm.

Roztok zvlákněoval velmi ochotně, docházelo k velmi časté tvorbě zmíněných mikrokuliček s dutinkami po odpaření etanolu. Na snímcích (obr. 48) vidíme vlákna z 20% roztoku PVP v etanolu.



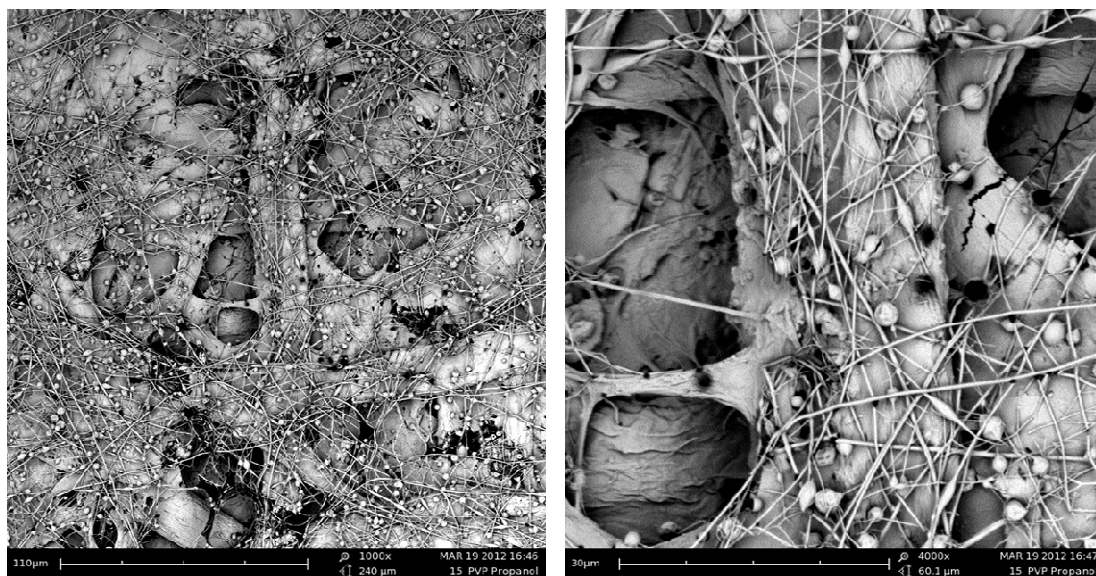
Obr. 48: PVP rozpuštěný v etanolu, 20%: vlákna o průměrech 250-500nm, mikrokuličky 1-3μm.

4.7.2 PVP v 2-propanolu, 15-30%, zvlákňování z tyčky

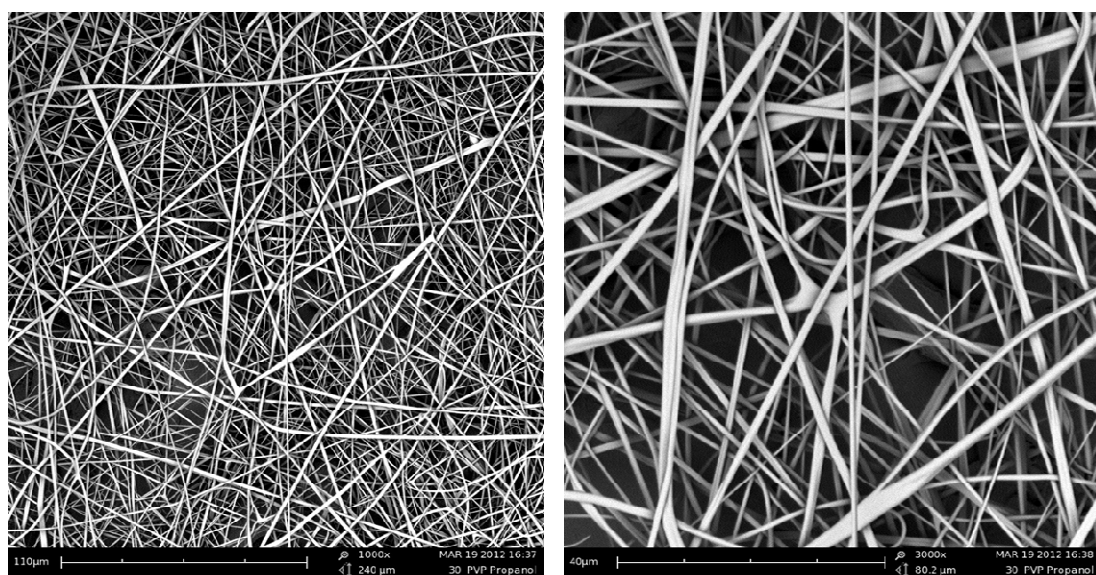
Pro tento experiment byl rozpuštěn PVP v 2-propanolu v koncentracích 15, 20 a 30%. PVP se tak jako v případě ethanolu rozpouštěl velmi rychle cca po 15minutách míchání při 21°C.

- | | |
|-------------------------------------|---|
| ✓ <u>Metoda zvlákňování:</u> | Elektrostatické zvlákňování z tyčky. |
| ✓ <u>Výsledek:</u> | U 15% PVP - nanovlákna o průměrech 500-750nm, mikrokuličky 1-3μm. |
| | U 30% PVP - vlákna o průměrech 0,8-1,2μm. |

Roztok zvlákňoval velmi ochotně, k tvorbě mikrokuliček docházelo pouze v případě 15% koncentrace, ve vyšších koncentracích 20 a 30% se tvořila čistá vlákna. Na snímcích (*obr.49*) vidíme vlákna z 15% roztoku PVP s mikrokuličkami a na snímcích (*obr.50*) vlákna z 30% roztoku PVP s čistými vlákny.



Obr. 49: PVP rozpuštěný v 2-propanolu, 15%: vlákna o průměrech 500-750nm, mikrokuličky 1-3µm.



Obr. 50: PVP rozpuštěný v 2-propanolu, 30%: vlákna o průměru 0,8-1,2µm.

4.7.3 Tabulka výsledků - experimenty s PVP

Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.7.1 PVP v etanolu, 20%, zvlákňování z tyčky	20% PVP	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	nanovlákna o průměrech 250-500nm, mikrokuličky 1-3µm
	80% etanol			
4.7.2 PVP v 2-propanolu, 15-30%, zvlákňování z tyčky	15% PVP	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	nanovlákna o průměrech 500-750nm, mikrokuličky 1-3µm
	85% 2-propanol			
	30% PVP	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech 0,8-1,2µm
	70% 2-propanol			

Tabulka 8.: Přehled výsledků – experimenty s PVP.

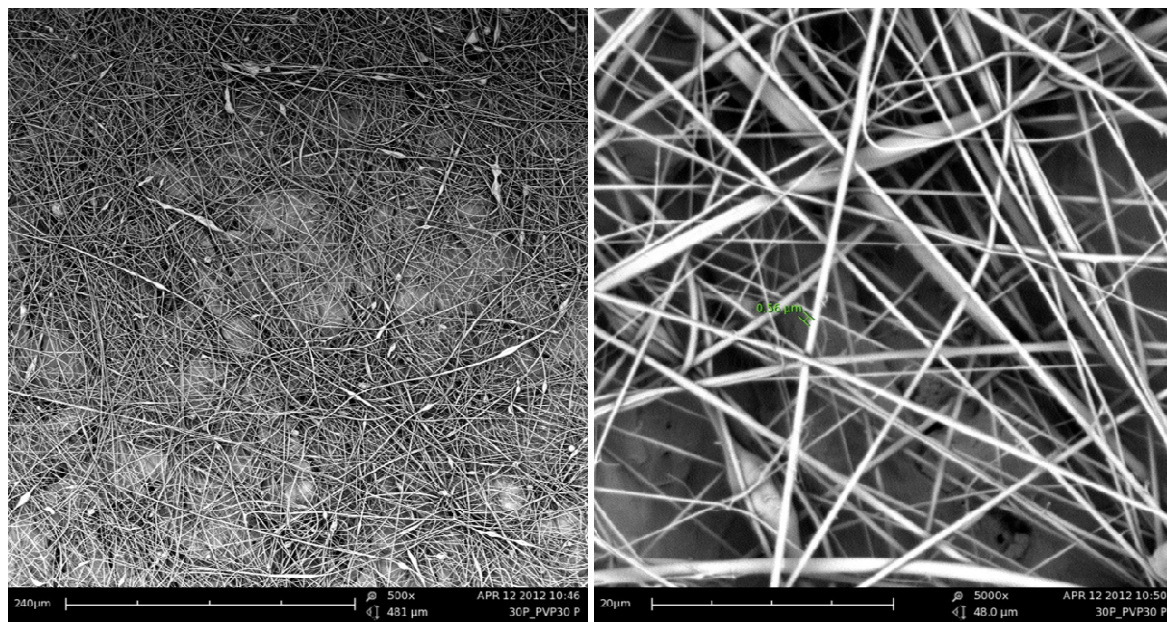
4.8 Experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVP

Po vydařeném experimentu rozpustit a zvláknit PVP v etanolu a 2-propanolu, byly připraveny dva roztoky obsahující vždy 30% PANi (250-C-MIX2-DZ) a zbylých 70% byl 30% roztok PVP rozpuštěný v etanolu, či 2-propanolu. Tyto dva roztoky se taktéž podařilo zvláknit. Vlákenná vrstva se zabarvila pro PANi typickou zelenou barvou. Na snímcích ze SEM, jsou mimo vláken samotných vidět kulovité, či oválné útvary, nejspíše se jedná o aglomeráty koloidních částic roztoku PANi obalené PVP. Nicméně by bylo vhodné toto tvrzení tak jako v případě experimentů s PANi + PS rozpuštěném v xylenu ověřit pomocí TEM. Snímky vlákenných vrstev i s popisy jsou k vidění níže.

4.8.1 PANi + PVP v etanolu, 30%, zvláknění z tyčky

Pro tento experiment byl připraven roztok obsahující 30% PANi (250-C-MIX2-DZ) a zbylých 70% byl 30% roztok PVP rozpuštěný v etanolu.

- ✓ **Metoda zvláknění:** Elektrostatické zvláknění z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákna o průměrech 0,3-1 μm .

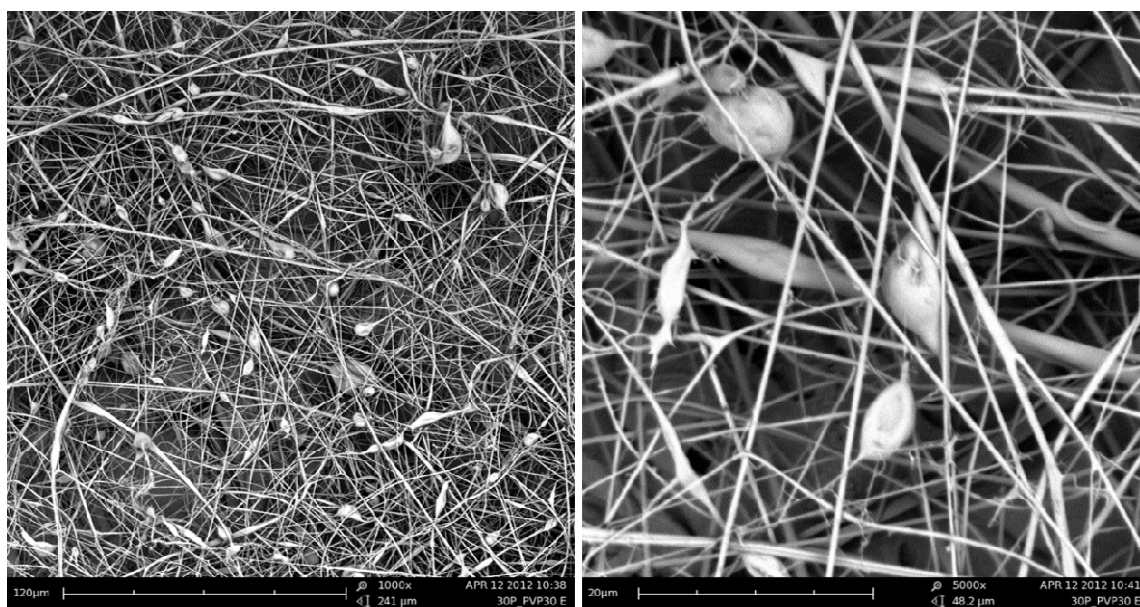


Obr. 51: PANi (250-C-MIX2-DZ) + PVP rozpuštěný v etanolu, 30%: vlákna o průměrech 0,3-1 μm .

4.8.2 PANi + PVP v 2-propanolu, 30%, zvlákňování z tyčky

Pro tento experiment byl připraven roztok obsahující 30% PANi (250-C-MIX2-DZ) a zbylých 70% byl 30% roztok PVP rozpuštěný v 2-propanolu.

- ✓ **Metoda zvlákňování:** Elektrostatické zvlákňování z tyčky.
- ✓ **Výsledek:** Vlákná o průměrech 0,25-0,9 μ m.



Obr. 52: PANi (250-C-MIX2-DZ) + PVP rozpuštěný v 2-propanolu, 30%: vlákna o průměrech 0,25-0,9 μ m.

4.8.3 Tabulka výsledků - experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVP

Experiment	Složení roztoku/vzorku	Způsob zvlákňování	Průběh zvlákňování	Výsledek
4.8.1 PANi + PVP v Ethanolu, 30%, zvlákňování z tyčky	30% PANi (250-C-MIX2-DZ)	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech 0,3-1 μ m
	70% PVP v etanolu, 30%			
4.8.2 PANi + PVP v 2-propanolu, 30%, zvlákňování z tyčky	30% PANi (308-S-2012)	elektrostatické zvlákňování z tyčky	roztok zvlákňoval ochotně	vlákna o průměrech 0,25-0,9 μ m
	70% PS v 2-propanolu, 30%			

Tabulka 9.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVP.

4.9 Souhrnná tabulka fyzikálních podmínek, dávkovacích rychlostí a metod zvlákňování během experimentů

Experiment	Způsob el. stat. zvlákňování	Teplota [°C]	Vlhkost vzduchu [%]	Napětí [kV]	Dávkování [μl/s]	Vzdálenost od kolektoru [cm]
PANi + PVA, 50%	tyčka	22	35	18,3	kapka	13
	jehla	20	32	17,9	0,3	13
	drawing	21	22		kapka	
PANi v PVA, koax	koaxiál	22	23	18,5	PVA _{12%} - 0,2 / 0,2*	15
					PANi - 0,25 / 0,15*	
PANi + PEO, 96%	tyčka	20	33	17,2	kapka	13
	jehla	22	29	17,6	0,3	13
PANi v kyselině sírové, 20%	drawing	23	21		kapka	
PANi v kyselině sírové, 18%						
PS v xylenu, 30%	tyčka	24	35	20,5	kapka	13
PS v xylenu, 40%						
PANi + PS v xylenu, 60%	tyčka	23	34	22,3	kapka	13
PANi + PS v xylenu, 70%						
PVP v etanolu, 20%	tyčka	22	30	19,8	kapka	10
PVP v 2-propanolu, 15%	tyčka	22	31	23,5	kapka	10
PVP v 2-propanolu, 30%						
PANi + PVP v 2-propanolu, 30%	tyčka	24	33	24,2	kapka	10
PANi + PVP v 2-propanolu, 40%						

* při zvýšení dávkovací rychlosti kol. roz. PANi o 0,05 μl/s oproti PVA_{12%}, docházelo k větší koncentraci kol. roz. PANi uvnitř vláken a naopak.

Tabulka 10.: Přehled elektrostaticky zvlákněných vzorků a fyzikálních veličin působících během procesu tvorby vláken.

Závěr

Cílem této diplomové práce, bylo vytvořit vlákenné vrstvy s inkorporovanými vodivými polymery pro tvorbu elektricky vodivých scaffoldů. Scaffoldů pro růst nervových buněk, které je třeba při jejich kultivaci stimulovat elektrickými vzruchy. Ve spolupráci s RNDr. Jaroslavem Stejskalem CSc. z ÚMCH AV ČR se podařilo získat vodivý polymer – polyanilin (PANi) v podobě koloidních roztoků a také v práškové formě.

Základem experimentů byla příprava roztoků složených z koloidních roztoků PANi a vybraných zvláknitelných nevodivých polymerů. Poté byly tyto roztoky elektrostaticky, či elektrostaticky koaxiálně zvláknovány. Prášková forma PANi byla zkoumána na rozpustnost v kyselině sírové a poté zvláknována metodou drawing.

Experiment koaxiálně zvláknit koloidní roztok PANi a PVA se vydařil. Důkazem koaxiality vláken byl nazelenalý odstín vlákenné vrstvy, typický pro vodivý PANi. Vlákenné vrstvy byly zaslány na ÚMCH AVČR panu RNDr. Jaroslavu Stejskalovi, CSc. na TEM, která by měla potvrdit toto tvrzení. Výsledky z TEM do doby termínu odevzdání této práce nebyly k dispozici. Dalším důkazem, že se nalézaly koloidní částice PANi uvnitř nanovláken, byly snímky pořízené pomocí SEM. Na snímcích nelze spatřit koloidní částice PANi vně vláken, nebo v mezivlákněném prostoru. Je tedy logické, že musí být uvnitř vláken PVA (*kapitola 4.2.3*).

Dále se podařilo se elektrostaticky zvláknit PS rozpuštěný v xylenu (*kapitola 4.5*). Rozpuštěný PS v xylenu byl po prokázání zvláknitelnosti smíchán v roztoku s koloidním roztokem PANi a úspěšně elektrostaticky zvlákněn. Výsledkem byly vlákenné vrstvy tvořené PS rozpuštěným v xylenu s aglomeráty koloidních částic PANi (*kapitola 4.6*). Vytvořené vlákenné vrstvy bude nutné dále ověřit TEM, stejně jako v předchozím případě.

Experiment elektrostaticky zvláknit PVP rozpuštěný v etanolu a 2-propanolu dopadl jako v případě PS v xylenu výborně (*kapitola 4.7*). Rozpuštěný PVP v etanolu a 2-propanolu byl po prokázání zvláknitelnosti smíchán v roztocích s koloidním roztokem PANi a úspěšně elektrostaticky zvlákněn. Výsledkem byly vlákenné vrstvy tvořené PVP rozpuštěným v etanolu a 2-propanolu s kapkovitými útvary (*kapitola 4.8*).

Metodou drawing se podařilo vytvořit několik ojedinělých vláken z rozpuštěné práškové formy PANi v kyselině sírové (*kapitola 4.4*).

V příloze 1. je k nahlédnutí tabulka vodivosti roztoků použitých v experimentech. V příloze 2. jsou zobrazeny grafy s viskozitou použitých roztoků.

Tato práce jistě nalezne využití jako podklad pro další studium, či výzkum vodivých polymerů na TUL v Liberci. Věřím, že tato práce jakkoli přispěla k výzkumu scaffoldů s inkorporovanými vodivými polymery a našla další teoretické či praktické využití.

Seznam literatury

- [1] – KŘENEK, Tomáš. *Fyzikální stavy polymerních struktur*. 2008, ZČU v Plzni, prezentace, 34 s.
- [2] – KŘENEK, Tomáš. *Polymerní materiály*. 2009, ZČU v Plzni, prezentace, 51 s.
- [3] – PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Praha, VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [4] – Hégr, David. *Elektrostatické zvlákňování vodivých polymerů*. TUL Liberec. 2011, 82 s.
- [5] – KAPLANOVÁ, Marie. *Polymerní materiály používané v polygrafii: Základní vlastnosti polymerů*. Univerzita Pardubice. 2007, prezentace, 45 s.
- [6] – MEISSNER, Bohumil; ZILVAR, Václav. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury. 1987, 308 s.
- [7] – DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha VŠCHT. 2006, 282 s.
- [8] – STEJSKAL, Jaroslav. *Vodivé polymery: Polyanilin, Polypyrrol*. Praha ÚMCH AVČR, 2011, prezentace.
- [9] – STEJSKAL, Jaroslav. *Polyanilin: Vodivý polymer*. Praha ÚMCH AVČR. 2011, 10s
- [10] – STEJSKAL, Jaroslav; SAPURINA, Irina. *Polymer division. Pure and Applied chemistry: Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical report)*. 2005, Vol. 77, no. 5, s. 8-826.
- [11] – PROKEŠ, Jan; STEJSKAL, Jaroslav; OMASTOVÁ, Mária. *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů*, Chemické listy. 2001, 95, s. 484-492.
- [12] – PROKEŠ, Jan; NEŠPŮREK, Stanislav; STEJSKAL, Jaroslav. *Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové tisíciletí*. Vesmír. 2001, 98, s. 35-38.
- [13] – LIU, RUOCHEN ; LIU ZHENGPING. *Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology*. Chinese Science Bulletin. 2009, Volume 54, Number 12, s. 2028-2032.
- [14] – SHIRAKAWA, Hideki, et al. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal cover: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 578-580 journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1977, Issue 16, s. 578-580.
- [15] – LUKÁŠ, David. *Fyzikální principy a tvorby nanovláken*. TUL. 2010, s. Soubor přednášek.
- [16] – DENNSTEDT, M.; ZIMMERMANN, J. *Chemische Berichte*. 1887, Vol. 20, s. 850-857.

- [17] – GHASEMI – MOBARAKE, Laleh. et al. *Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering*. Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine. 2011, Vol. 5., Issue4., s. e17-e35.
- [18] – WONG, Jayce. et al. *Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cell*. Proc. Nati. Acad. Sci. 1994, Vol. 91, s. 3201-3204.
- [19] – HADJIARGIOU, Michael; CHIU, Jonathan. *Enhanced composite electrospun nanofiber scaffolds for use in drug delivery*. Informa: Healthcare. 2008, Vol. 5, No. 10, s. 1093-1106.
- [20] – HUNLEY, Matthew; LONG, Timothy. *Electrospinning functional nanoscale fibers: a perspective for the future*. Polymer international. 2007, Vol. 57, Issue 3, s. 385-389.
- [21] – Lee, Jae. et. al. *Polypyrrole-Coated Electrospun PLGA Nanofibers for Neural Tissue Applications*. Biomaterials. 2009, Vol. 30(26), s. 4325-4335.
- [22] – MARTINOVÁ, Lenka. *Textilní chemie*. 2008, TUL Liberec, prezentace, 56 s.
- [23] – JURCZYK, Michael. *Room temperature Reversible Hydrogen Storage in Polyaniline (PANI) Nanofibers*. Tampa. 2007. 18 s. Oborová práce. Nano RAM Technologies.
- [24] – KOŠŤÁKOVÁ, Eva. *Textilní nanomateriály*. 2009, TUL Liberec, Soubor přednášek.
- [25] – KOŠŤÁKOVÁ, Eva. *Výroba polymerních nanovláken*. 2009, TUL Liberec, prezentace, 43 s.
- [26] – Velký lékařský slovník, *Polyethylenglykol*, <http://lekarske.slovniky.cz/lexikon-pojem/polyethylenglykol-zkr-peg>
- [27] – STEJSKAL, Jaroslav; Trchová, M. *Polyaniline materials: Conducting, Responsive, and Functional*. 2010, Praha ÚMCH AVČR, prezentace, 13 s.
- [28] – MARTINOVÁ, Lenka. *Molekulová hmotnost, distribuce*. 2008, TUL Liberec, prezentace, 16s.
- [29] – FEYNMANN, R. et. al. *Feynmannovy přednášky z fyziky 2*. 2001, Praha, Fragment.
- [30] – RENEKER, D.H.; FONG, H. *Polymeric nanofibers*. American Chemical Society. 2006, NEW YORK.
- [31] – WAN, M. *Conducting Polymers with Micro and Nanometer Structure*. 2008, Beijing.
- [32] – LUKÁŠ, David; Martinová, Lenka; a kol. *Lékařské textilie 2. díl*. Centrum pro podporu konkurenceschopnosti v biomedicínských technologiích. 2008. Liberec.

Seznam obrázků

- Obr. 1:** Monomery: etylen a propylen - stavební jednotky polyetylenu a polypropylenu [en.wikipedia.org].
- Obr. 2:** Polymery: Polyetylen a polypropylen [www.3dchem.com].
- Obr. 3:** Příklady: schémata variant pro rozložení makromolekul v polymerech [4].
- Obr. 4:** Přejechy struktur amorfního a krystalického polymeru v závislosti na změně teploty [4].
- Obr. 5:** Rozdělení polymerů dle vlastností závislých na teplotě [2].
- Obr. 6:** Distribuční křivky molárních hmotností a jejich středních hodnoty [28].
- Obr. 7:** Měrná elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů [27].
- Obr. 8:** Acetylen a polyacetylen [en.wikipedia.org].
- Obr. 9:** Thiofén a polythiofén [en.wikipedia.org].
- Obr. 10:** Anilin [en.wikipedia.org].
- Obr. 11:** Příprava polyanilinu [27].
- Obr. 12:** Příprava polyanilinového filmu – fáze.
- Obr. 13:** Formy polyanilinu [4].
- Obr. 14:** Morfologické typy polyanilinu [27].
- Obr. 15:** Polyanilinové koloidní částice připravené disperzní polymerací anilinu [12].
- Obr. 16:** Pyrrol [en.wikipedia.org].
- Obr. 17:** Polypyrrol - formy polypyrrolu [4].
- Obr. 18:** Schéma tkáňového inženýrství (převzato [25]).
- Obr. 19:** Ukázka 3D scaffoldů a proliferace buněk scaffoldem [25].
- Obr. 20:** Přístroj pro elektrostatické zvlákňování z tyčky.
- Obr. 21:** Schéma použitého přístroje při experimentu elektrostatického zvlákňování z jehly.
- Obr. 22:** Dávkovací systém NEMESYS a pohled na software systému.
- Obr. 23:** Pohled na propojení koaxiální hlavice s dávkovacím systémem NEMESYS.
- Obr. 24:** Schéma přístroje pro elektrostatického koaxiálního zvlákňování.
- Obr. 25:** Schéma tvorby vláken metodou Drowning.
- Obr. 26:** PVA ($M_w = 130.000$) připravený pro experimenty.
- Obr. 27:** PEO ($M_w = 300.000$) od firmy SIGMA-ALDRICH používaný v experimentech.
- Obr. 28:** PS (pěnová forma), používaný v experimentech.
- Obr. 29:** PVP ($M_w = 400.000$) od firmy SIGMA-ALDRICH používaný v experimentech.

Obr. 30: Formy polyanilinu použité v experimentech.

Obr. 31: 50% roztoky PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA (12,14 a 16%).

Obr. 32: PANi + PVA: elektrostatické zvlákňování z tyčky.

Obr. 33: PANi + PVA: elektrostatické zvlákňování z jehly.

Obr. 34: PANi v PVA: koaxiální elektrostatické zvlákňování.

Obr. 35: PANi v PVA: pohled na elektrostaticky koaxiálně zvlákněná nanovlákná.

Obr. 36: PANi v PVA: dvě různá vlákna vytvořená metodou Drawing, vlákna o průměru 6 a 10 μm .

Obr. 37: Příprava vzorku, koncentrace 4% PEO v koloidním roztoku PANi (250-C-MIX2-DZ).

Obr. 38: PAN + PEO: elektrostatické zvlákňování z tyčky.

Obr. 39: PANi + PEO: elektrostatické zvlákňování z jehly.

Obr. 40: PANi v kyselině sírové, 20%: vlákna připravené metodou Drawing.

Obr. 41: PANi v kyselině sírové, 20%: Vlákna připravené metodou Drawing.

Obr. 42: Příprava vzorků, koncentrace 10, 20, 30 a 40% PS rozpuštěného v xylenu.

Obr. 43: PS rozpuštěný v Xylenu, 30%.

Obr. 44: PS rozpuštěný v Xylenu, 40%.

Obr. 45: PANi + PS v Xylenu, 70%.

Obr. 46: PANi + PS v Xylenu, 60%.

Obr. 47: Příprava vzorků – rozpouštění PVP (20%).

Obr. 48: PVP rozpuštěný v Ethanolu, 20%.

Obr. 49: PVP rozpuštěný v 2-Propanolu, 15%.

Obr. 50: PVP rozpuštěný v 2-Propanolu, 30%.

Obr. 51: PANi + PVP rozpuštěný v etanolu, 30%.

Obr. 52: PANi + PVP rozpuštěný v 2-propanolu, 30%.

Seznam tabulek

Tabulka 1: Biokompatibilita vodivých nanovlákených scaffoldů [17].

Tabulka 2: Elektrická stimulace buněk aplikovaná výzkumnými skupinami [17].

Tabulka 3.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVA.

Tabulka 4.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PEO.

Tabulka 5.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (665-S) rozpuštěném kyselině sírové.

Tabulka 6.: Přehled výsledků – experimenty s PS rozpuštěném v xylenu.

Tabulka 7.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (308-S-2012) a PS rozpuštěném v xylenu.

Tabulka 8.: Přehled výsledků – experimenty s PVP.

Tabulka 9.: Přehled výsledků – experimenty s PANi (250-C-MIX2-DZ) a PVP.

Tabulka 10.: Přehled elektrostaticky zvlákněných vzorků a fyzikálních veličin působících během procesu tvorby vláken.

Seznam příloh

1.	Měření elektrické vodivosti roztoků použitých v experimentech.	72
2.	Měření statické viskozity roztoků použitých v experimentech	73

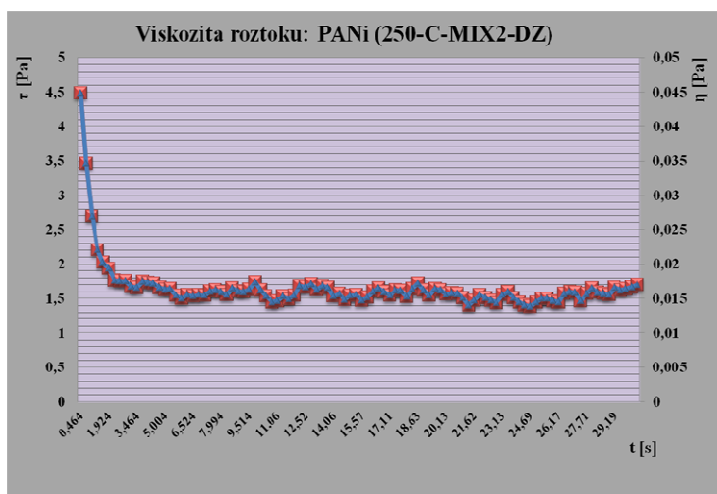
Příloha 1.

Měření elektrické vodivosti roztoků použitých v experimentech.

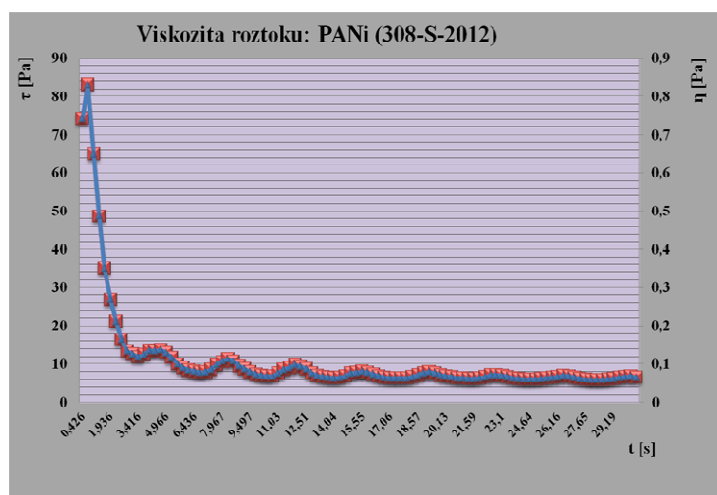
Roztok	Elektrická vodivost
PANi (250-C-MIX2-DZ)	70 mS.cm ⁻¹
PANi (308-S-2012)	*
PANi (250...) + PVA_{12%}	58,4 mS.cm ⁻¹
PANi (250...) + PVA_{14%}	60,4 mS.cm ⁻¹
PANi (250...) + PVA_{16%}	62 mS.cm ⁻¹
PANi (250...) + PEO, 96%	65,6 mS.cm ⁻¹
PS v xylenu, 30%	nevodivý
PS v xylenu, 40%	nevodivý
PANi (308...) + PS v xylenu, 60%	*
PANi (308...) + PS v xylenu, 70%	*
PVP v etanolu, 20%	15 μS.cm ⁻¹
PVP v 2-propanolu, 15%	4,5 μS.cm ⁻¹
PVP v 2-propanolu, 30%	5 μS.cm ⁻¹
PANi (250...) + PVP v 2-propanolu, 30%	430 μS.cm ⁻¹
PANi (250...) + PVP v 2-propanolu, 40%	450 μS.cm ⁻¹
* Roztok PANi (308-S-2012) byl již spotřebován před měřením vodivosti.	

Příloha 2.

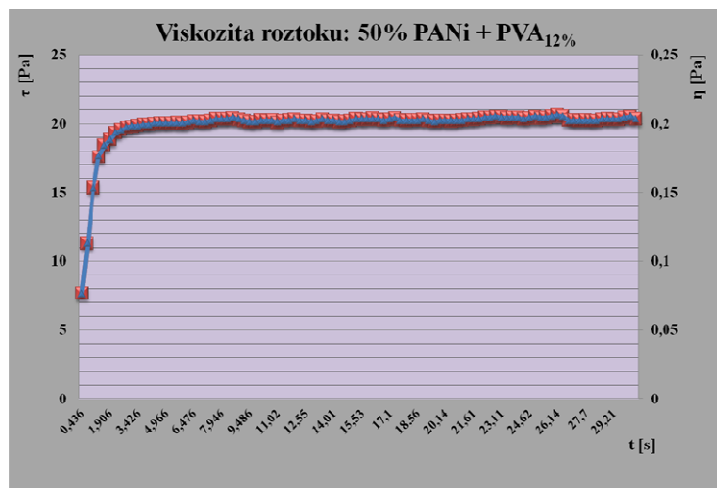
Měření statické viskozity roztoků použitých v experimentech při 22°C.



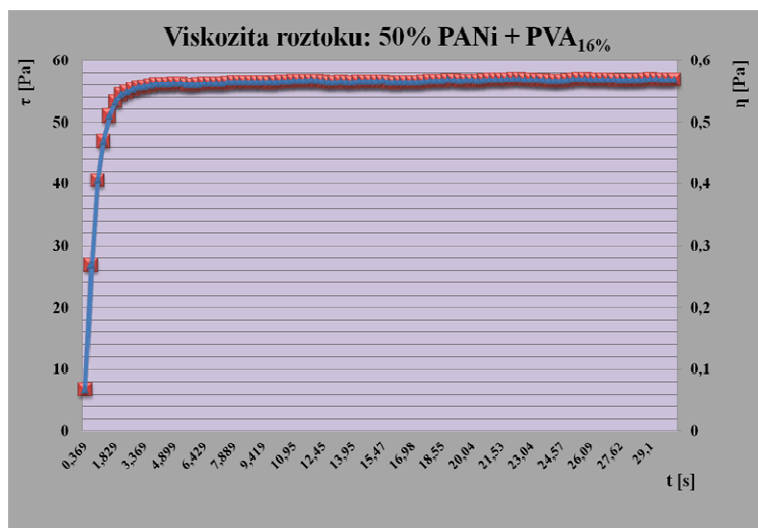
Graf 1.: PANi (250-C-MIX2-DZ) – koloidní roztok.



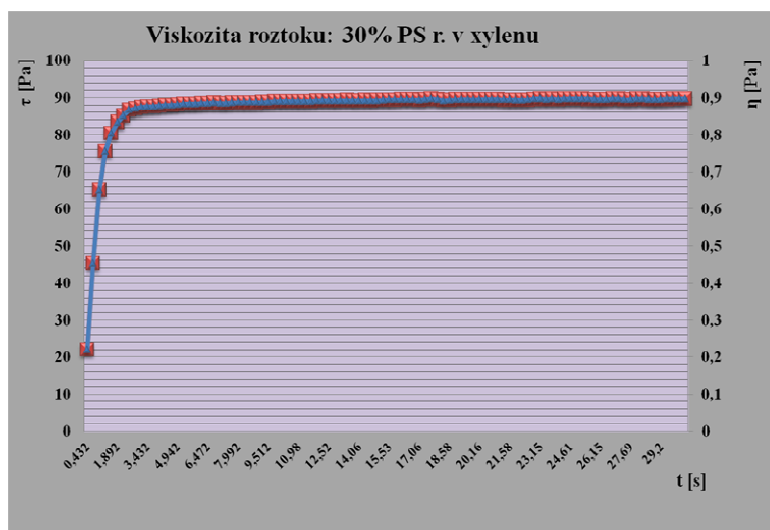
Graf 2.: PANi (308-S-2012) – koloidní roztok.



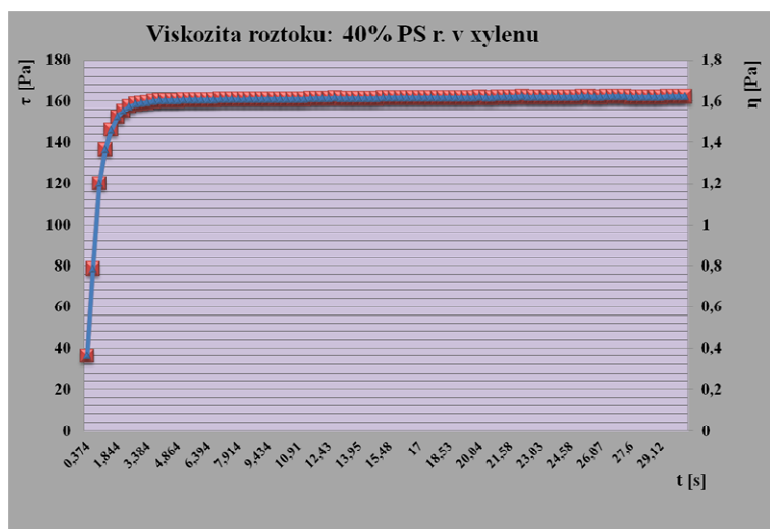
Graf 3.: 50% roztok PANi (250-C-MIX2-DZ) + PVA_{12%}.



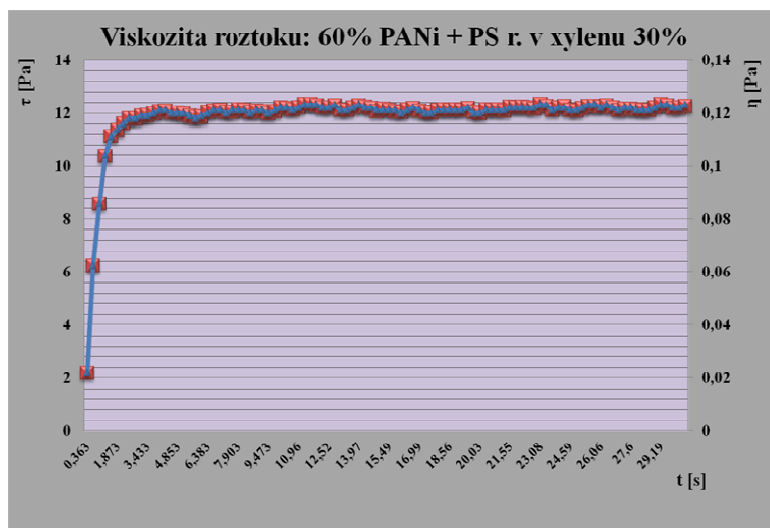
Graf 4.: 50% roztok PANi (250-C-MIX2-DZ) + PVA_{16%}.



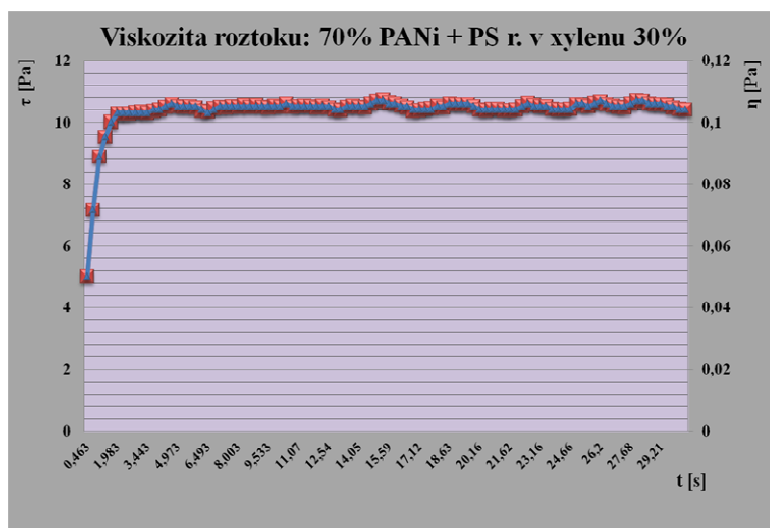
Graf 5.: 30% roztok PS rozpuštěného v xylenu.



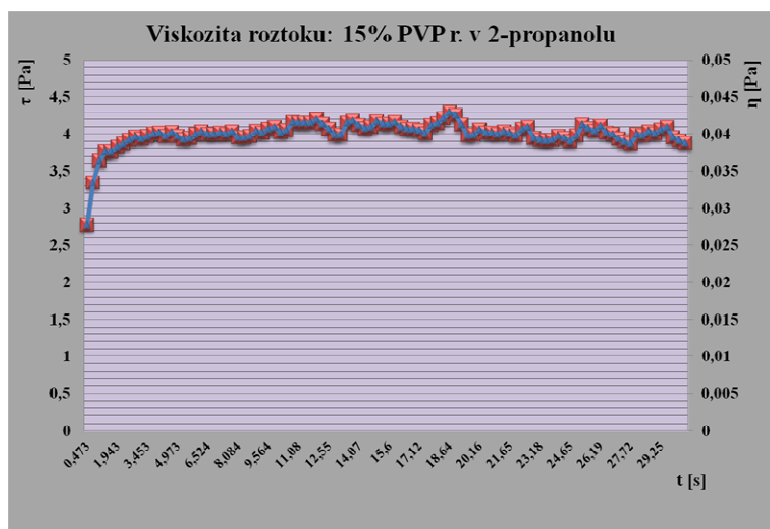
Graf 6.: 40% roztok PS rozpuštěného v xylenu.



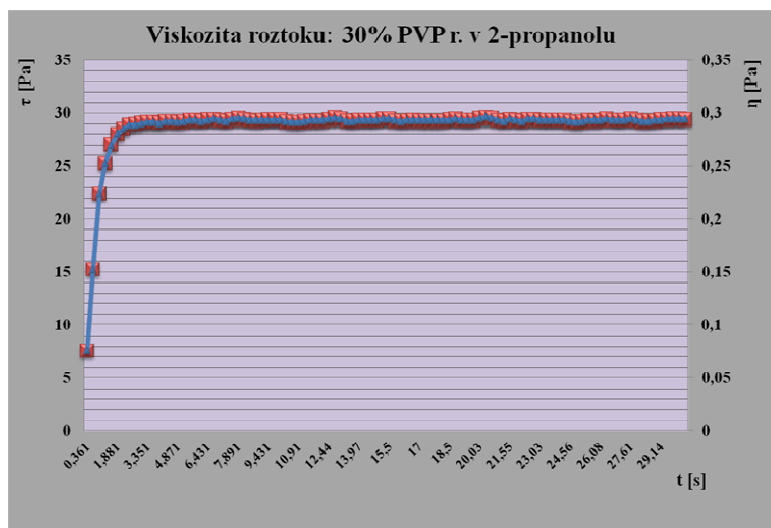
Graf 7.: 60% roztok PANi (308-S-2012) + PS rozpuštěný v xylenu_{30%}.



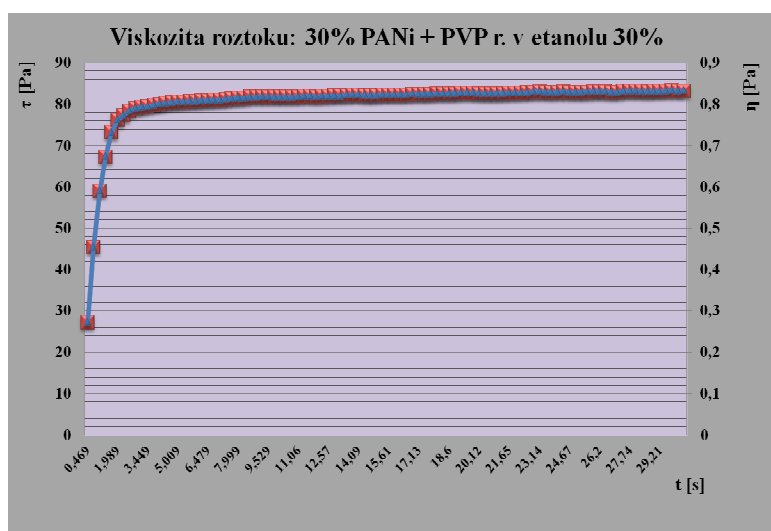
Graf 8.: 70% roztok PANi (308-S-2012) + PS rozpuštěný v xylenu_{30%}.



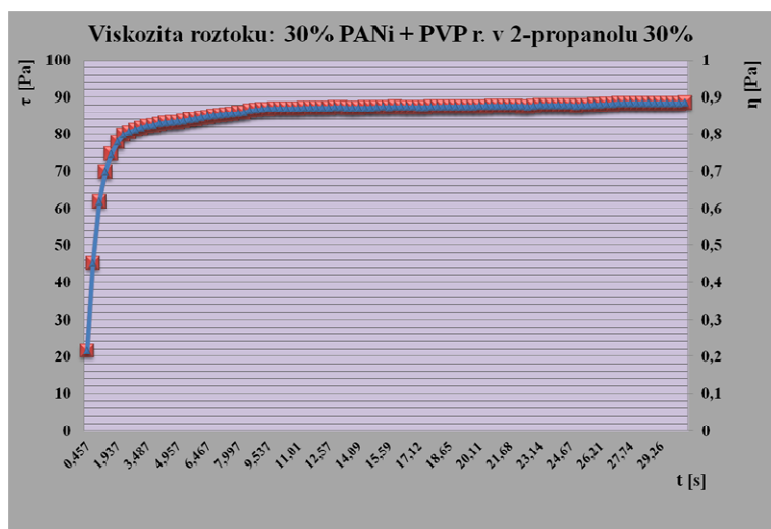
Graf 9.: 15% roztok PVP rozpuštěného v 2-propanolu.



Graf 10.: 30% roztok PVP rozpuštěného v 2-propanolu



Graf 11.: 30% roztok PANi (250-C-MIX2-DZ) + PVP rozpuštěný v etanolu_{30%}.



Graf 12.: 30% roztok PANi (250-C-MIX2-DZ) + PVP rozpuštěný v 2-propanolu_{30%}.